VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

MĚŘENÍ VODIVOSTI KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ ZA VYSOKÝCH TEPLOT
HIGH TEMPERATURE CONDUCTIVITY MEASUREMENTS OF CERAMIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR
Peter Grochal

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR
doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

BRNO 2019

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**
Ústav elektrotechnologie

Student: Peter Grochal ***ID:*** 195662
Ročník: 3 ***Akademický rok:*** 2018/19

NÁZEV TÉMATU:

Měření vodivosti keramických materiálů za vysokých teplot

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou keramických materiálů a možnostmi měření jejich vodivosti při vysokých teplotách. Zaměřte se především na metodu impedanční spektroskopie. Proveďte měření vybraných vzorků keramických materiálů a výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 4.2.2019 ***Termín odevzdání:*** 30.5.2019

Vedoucí práce: doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.
Konzultant:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:
Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Cieľom tejto práce je zoznámenie sa s podrobnou štruktúrou zirkónie stabilizovanou ytriou so zameraním hlavne na vodivosť. Nanášanie platinových elektród sieťotlačou. Riešenie komplexnosti segregácie vodivosti pomocou geometrie elektród. Meranie vodivosti makroskopických vzoriek keramiky pomocou impedančnej spektroskopie za účelom zistiť elektrické správanie systému. Zisťovanie lineárnosti systému pri vyšších amplitúdach. Vytváranie ekvivalentných obvodov k nameraným dátam. Zistenie správania systému pri budení rôznymi hodnotami amplitúd striedavého napätia a geometrie elektród.

KĽÚČOVÉ SLOVÁ

zirkónia stabilizovaná ytriou, iónová vodivosť, vysoká teplota, vysoká teplota, separácia

ABSTRACT

The aim of this work is to get acquainted with the detailed structure of yttrium-stabilized zirconia, focusing mainly on conductivity. Coating platinum electrodes by screen printing. Solution of complexity of conductivity segregation by electrode geometry. Measurement of the conductivity of macroscopic samples of ceramics by impedance spectroscopy to determine the electrical behavior of the system. Creating equivalent circuits to measured data. Detect system behavior when excited by different AC voltage and electrode geometry values.

KEYWORDS

yttrium stabilized zirconia, ionic conductivity, high temperature, high temperature, separation

GROCHAL, Peter. *Měření vodivosti keramických materiálů za vysokých teplot* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/119584. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Vítězslav Novák.

POĎAKOVANIE

Ďakujem vedúcemu bakalárskej práce doc. Ing. Vítězslavovi Novákovi, Ph.D. za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc a ďalšie cenné rady pri spracovaní mojej bakalárskej práce.

OBSAH

Úvod **viii**

1 Keramický materiál **1**

1.1 Zirkónia stabilizovaná ytriou YSZ ... 1

1.1.1 Kryštálová štruktúra YSZ ... 2

1.1.2 Vnútorná štruktúra a usporiadanie zŕn YSZ ... 3

1.1.3 Štruktúra hraníc zŕn ... 3

1.1.4 Elektrické vlastnosti na hranici zŕn ... 4

2 Elektródy **5**

2.1 Segregácia vodivosti ... 5

2.2 Typy geometrie elektród ... 7

3 Impedančná spektroskopia **8**

3.1 Meranie pomocou impedančnej spektroskopie ... 8

3.2 Impedancia ... 9

3.3 Nyquistov diagram ... 10

3.4 Bodeho diagram ... 11

4 Proces merania **14**

4.1 ProboStat ... 14

4.2 Solartron 1260A ... 16

4.3 ZView 2 ... 17

4.4 Arrheniová závislosť ... 17

5 Praktická časť **19**

5.1 Elektródy ... 19

5.1.1 Návrh geometrie elektród ... 19

5.1.2 Zhotovenie elektród ... 22

5.1.3 Pórovité elektródy ... 24

5.2 Postup pri meraní ... 25

5.3 Testovacie meranie na kontaktnom poli ... 28

5.4 Vyhodnotenie vzoriek ... 30

5.4.1 Vyhodnotenie 1. vzorky 30
5.4.2 Vyhodnotenie 2. vzorky 35
5.4.3 Vyhodnotenie 3. vzorky 39

6 Záver **44**

Literatúra **46**

Zoznam symbolov, veličín a skratiek **49**

Zoznam obrázkov **50**

Zoznam tabuliek **52**

ÚVOD

Všeobecne je známe, že keramický materiál je z elektrického hľadiska nevodivý, avšak existuje keramika, ktorá vodivá je, hovorí sa o zirkónií stabilizovanej ytriou.

Vodivosť sa ale rozdeľuje na iónovú a elektrónovú, kde iónová vodivosť v keramike je vytvorená vďaka hraniciam zŕn a elektrónová vďaka objemu zŕn. Vodivosť sa mení teplotou, pri nízkych teplotách je vodivosť nižšia a pri tých vyšších je vodivosť vyššia.

Vhodná metóda pre určenie elektrických vlastností materiálov slúži impedančná spektroskopia, ktorá sa viac špecializuje na chemické reakcie, a rovnice. Metóda impedančnej spektroskopie spočíva v meraní materiálu po priložení striedavého s nízkou hodnotou, pre správnu odozvu obvodu na elektródy, ktoré sú uložené a pripevnené na keramiku. Po priložení napätia na elektródy sa následne meria prúdová odozva. Keďže sa jedná o striedavé napätie, potom celé meranie bude prebiehať nielen v závislosti od teploty, ale taktiež od frekvencie. Po celkovom meraní sa namerané hodnoty resp. dáta zobrazujú v Nyquistovom diagrame a Bodeho diagrame. Nyquistov diagram zaznamenáva polkruhovú podobu merania v kartézskej sústave súradníc, kde na horizontálnej ose je hodnota rezistívnej impedancie a na vertikálnej ose hodnota kapacitnej alebo indukčnej impedancie. Bodeho diagram vykresľuje amplitúdovo-frekvenčný a fázovo-frekvenčný graf. Hlavným cieľom merania je z nameraného spektra hľadať ekvivalentný obvod popisujúci chovanie meraného systému t.j. nájsť podobizeň vo všetkých spomínaných grafov. Elektrické vlastnosti materiálu sa určia pomocou ekvivalentného obvodu. Po dosiahnutí nameraných dát sa zistí aktivačná energia pomocou Arrheniovej závislosti, kde sú logaritmický vynesené hodnoty vodivosti pri konkrétnej hodnote teploty t.j. závislosť vodivosti od teploty

1 KERAMICKÝ MATERIÁL

Všeobecne sú keramické materiály alebo keramika, známe ako pevné materiály, ktoré sú vytvorené vysokoteplotnými chemickými reakciami, napr. z kremičitanov. Z chemického hľadiska sú nereaktívne, krehké s vysokou tepelnou stabilitou po mechanických vlastnostiach a z elektrického hľadiska nevodivé. Konkrétnou keramikou, ktorá dokáže byť vodivá nesie názov ytriou stabilizovaná zirkónia, v skratke YSZ. [1]

1.1 Zirkónia stabilizovaná ytriou YSZ

Oxid zirkoničitý, tiež známy ako zirkónia, patrí do skupiny oxidovej keramiky, ktorá sa vyrába napr. desilikatizáciou z kremičitana zirkoničitého pri vysokých teplotách s prímesami CaO. Pri izbovej teplote má monoklinickú kryštálovú štruktúru. Pri vyšších teplotách ako 1175 °C dochádza k fázovej premene na tetragonálnu kryštálovú štruktúru a pri veľmi vysokej teplote, 2350 °C, je stabilná kubická kryštálová štruktúra. Pridaním prímesí, napr. ytrie v malom percentuálnom molárnom množstve, si tuhý roztok zachováva kubickú štruktúru pri akýchkoľvek teplotách, toto tvrdenie poukazuje na nemennú fázovú premenu, čo je kvázi stabilizovaná keramika. Stabilizačná prímes v kryštálovej mriežke zirkónie, spôsobí značnú koncentráciu tzv. vakancií v aniónovej podmriežke, preto je tento materiál pri vyšších teplotách elektrický vodivý v podobe tuhého elektrolytu. [2] Vakancie teda umožňujú, aby sa ióny kyslíka pohybovali cez kryštálovú štruktúru pri vysokých teplotách, hovorí sa o vysokej iónovej a nízkej elektrónovej vodivosti. Stabilizácia ytriou zaručí taktiež vynikajúce tepelné a mechanické vlastnosti. Stabilizovaná zirkónia sa používa v palivových článkov s pevným oxidom, tiež známe pod skratkou SOFC. [2] [3]

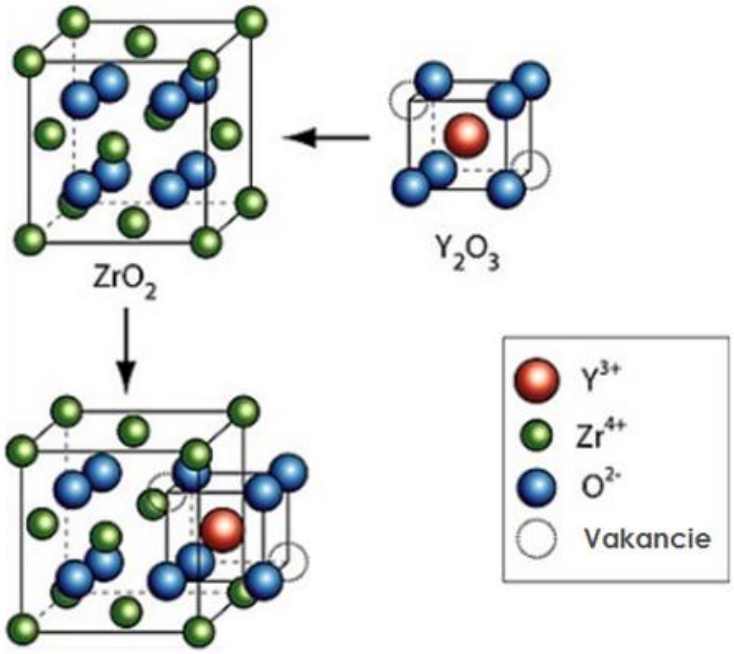
Oxid ytritý je tiež známy ako ytria a je stabilná na vzduchu, a vzniká pri vysokých teplotách za prítomnosti kyslíka pri ktorom má kubickú kryštálovou štruktúrou. Používa sa napr. pre stabilizáciu zirkónie. Atómy sú priťahované v kryštálovej mriežke vodíkovou väzbou, ktorá je slabšia ako kovalentná alebo iónová väzba. Ďalšie dôležité individuálne vlastnosti materiálov sú uvedené v tab. 1.1. [4]

Tabuľka 1.1 Vlastnosti oxidu zirkoničitého a oxidu ytritého [2] [4]

	Oxid zirkoničitý	Oxid ytritý
Chemický vzorec	ZrO_2	Y_2O_3
Molárna hmotnosť	123,218 g/mol	225,81 g/mol
Vzhľad	biely prášok	biela pevná látka
Hustota	5,68 g/cm^3	5,01 g/cm^3
Bod topenia	2715 °C	2425 °C
Bod varu	4300 °C	4300 °C

1.1.1 Kryštálová štruktúra YSZ

V keramike YSZ sa určité množstvo štvormocných iónov zirkónu nahrádza trojmocnými iónmi ytria nielen pre stabilizáciu kryštálovej mriežky ale hlavne pre vytváranie voľných miest, hovorí sa o bodových kryštálových porúch, známe ako vakancie a pre zvýšenie koncentrácie kyslíkových iónov aby bola zabezpečená migrácia iónov kyslíka, inými slovami, aby bola zabezpečená iónová vodivosť, ktorá je priamoúmerná množstvu migrujúcich iónov kyslíka. Maximálna iónová vodivosť sa pozoruje pri koncentrácií 8 % mol prímesí ytrie v zirkónií. Vyššia koncentrácia by mala za následok zvýšenú asociáciu vakancií kyslíka, teda zníženie iónovej vodivosti. Vplyvom zvyšujúcej sa teploty sa zvyšuje koncentrácia vakancií, preto je keramika pri vyšších teplotách viac vodivá. Pre objasnenie je kryštálová štruktúra keramiky na obrázku 1.1. [5]

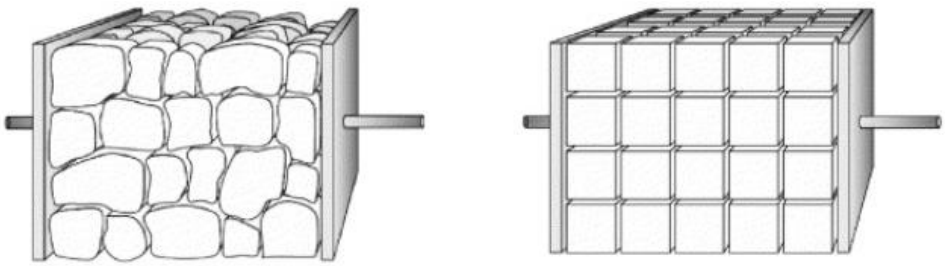


Obrázok 1.1 Kubická kryštálová štruktúra YSZ [3]

Existujú dva dôležité javy v keramike YSZ. Prvým javom sa myslí, že sa elektrická vodivosť zvyšuje pri náraste koncentrácie ytrie v zirkónií, a to do asi 8 až 9 % mol ytrie. Pri zvýšení koncentrácie stopového prvku nastáva inverzný dej, elektrická vodivosť sa znižuje. Druhým javom sa vychádza z Arrheniovej závislosti (viz kapitola 4), ktorá poukazuje na zakrivenie približne pri teplote 650 °C. Lepšie povedané, aktivačná energia pri teplotách nižších ako je 650 °C je vyššia ako pri vyšších teplotách. Termická disociácia vakancií iónového kyslíka vyžaduje jednu energiu a pre jednoduchú migráciu kyslíkových iónov je potrebná energia druhá. Tento dej je teda viditeľný pri teplote nižšej ako 650 °C. Vedenie elektrónovej vodivosti je dosiahnuté pomocou pohybom voľných elektrónov. [6]

1.1.2 Vnútorná štruktúra a usporiadanie zŕn YSZ

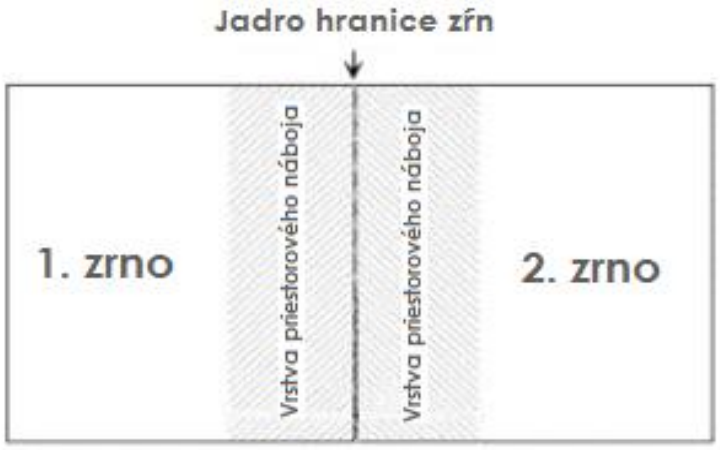
YSZ sa skladá z jednotlivých zŕn a hraníc zŕn, vytvorené z kryštálovej štruktúry, ktoré tvoria jej elektrické vlastnosti. Tieto elektrické vlastnosti sa označujú ako vodivosť zŕn, ktorá sa v tomto prípade nazýva tiež objemová vodivosť, ktorá dominuje elektrónovou vodivosťou a vodivosť hraníc zŕn, ktorá dominuje práve iónovou vodivosťou. Na obrázku 1.2 vľavo je reálny tvar zŕn a ich hranice, ktoré sú usporiadané vo vnútornej štruktúre keramiky. Vpravo na obrázku 1.2 je ideálny tvar zŕn vo vnútornej štruktúre keramiky. [6]



Obrázok 1.2 Vnútorná štruktúra keramiky s reálnym a ideálnym tvarom zŕn [6]

1.1.3 Štruktúra hraníc zŕn

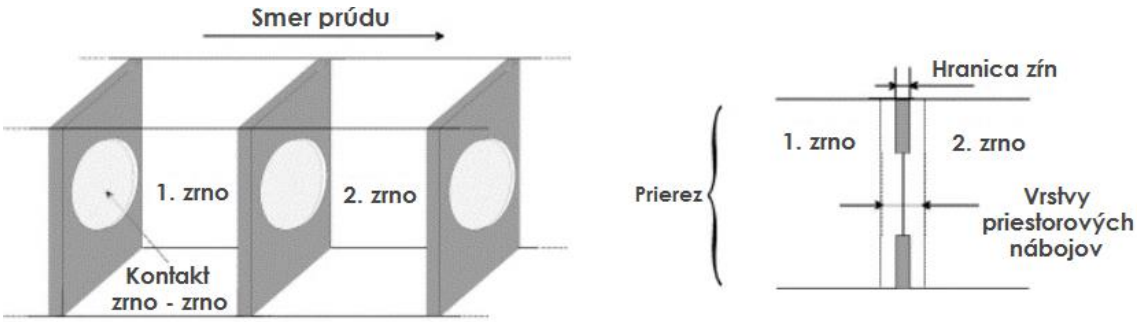
Zo štrukturálneho hľadiska je hranica zŕn jadrom na hranici zŕn, čo znamená, že v dôsledku nadmernej koncentrácie iónov s daným znamienkom, nesie elektrický náboj. Tento náboj je kompenzovaný susednými priestorovými nábojmi opačného znamienka. Povaha priestorového náboja závisí od tvorby vakancií. Elektrické vlastnosti na hranici zŕn sú ovplyvňované akumuláciou alebo vyčerpaním nosičov náboja, čo sú v tomto prípade ióny kyslíka, vo vrstve priestorového náboja. Síce je štruktúrne, vrstva priestorového náboja, objemovou časťou, teda časťou zŕn, elektrický je však súčasťou hraníc zŕn. Z tohto teda vyplýva aj názov, elektrická hranica zŕn. Elektrická hranica zŕn pozostáva teda zo susedných vrstiev priestorových nábojov a jadra na hranici zŕn, ako je uvedené na obrázku 1.3. [6]



Obrázok 1.3 Štruktúra elektrickej hranice zŕn [6]

1.1.4 Elektrické vlastnosti na hranici zŕn

Elektrické vlastnosti na hranici zŕn závisia hlavne na koncentrácií nečistoty, ktoré prispievajú k blokovaciemu efektu na hranici zŕn tým, že sa šírka vodivej cesty znižuje. Takýto blokovací efekt sa označuje symbolom $R_{HZ}^{(1)}$. Iónový prenos cez hranicu zŕn prebieha výrazne pomocou kontaktov zrno – zrno, označované ako $R_{HZ}^{(2)}$, pretože nečistoty na hranici zŕn vykazujú elektrický odpor. V materiáloch s vyššou čistotou je vodivosť hranice zŕn najmenej o dva rady nižšia ako vodivosť zŕn. Blokovací účinok transportu iónov cez hranicu zŕn pozostáva zo spomínaných nečistôt a kontaktu zrno – zrno. Avšak vyčerpanie voľných kyslíkových iónov vo vrstve priestorového náboja je najhlavnejšou príčinou blokovacieho účinku na hranici zŕn. Blokujúci účinok na hranici zŕn sa stráca pri vysokých teplotách alebo inými slovami, odolnosť hranice zŕn je pri vysokých teplotách zanedbateľne nízka. Objektívne zobrazenie hraníc zŕn je na obrázku 1.4. [6]



Obrázok 1.4 Znázornenie elektrických vlastností hranice zŕn [6]

Celkový odpor hranice zŕn, označovaný symbolom R_{HZ}, sa preto skladá z aspoň dvoch hlavných príspevkov, a to, z odolnosti nečistôt $R_{HZ}^{(1)}$, ktoré zužujú vodivú cestu na hranici zŕn, a u odolnosti kontaktu zrno – zrno $R_{HZ}^{(2)}$. Hodnota iónovej vodivosti hranice zŕn je približne o dva rady nižšia ako elektrónová vodivosť zŕn. Výsledná celková rezistencia hranice zŕn je potom daná [6]:

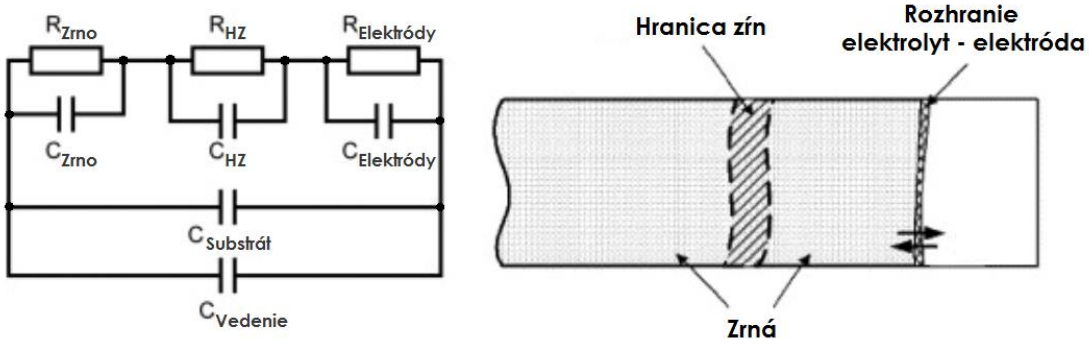
$$R_{HZ} = R_{HZ}^{(1)} + R_{HZ}^{(2)} \quad [\Omega] \tag{1}$$

2 ELEKTRÓDY

2.1 Segregácia vodivosti

Optimalizácia geometrie elektród umožňuje vykonať segregáciu príspevkov zŕn a hraníc zŕn, aj v makroskopickej vzorke. Elektródy pozostávajú z tenkých vrstiev drahých kovov pre dosiahnutie lepšej vodivosti. Smer prietoku elektrického prúdu v makroskopických polykryštalických vzorkách, teda prenos náboja cez zrna a hraníc zŕn, a čiastočne tiež cez elektródy, je možné modelovať pomocou paralelnej kombinácie rezistoru, označovaný symbolom *R*, a kapacitou označovanou symbolom *C*, pre každý impedančný príspevok. Ak sú časové konštanty týchto paralelných kombinácií dostatočne odlišné, každý proces môže byť rozlíšený v celkovom impedančnom spektre (viz kapitola 3). Nevyhnutné pri meraní je zvážiť rušivé kapacity systému, napr. rušivá kapacita medzi priloženými kontaktnými hrotmi na elektródach, označovaná symbolom $C_{Vedenie}$, geometrická kapacita substrátu, označovaná ako $C_{substrát}$, a taktiež rozhranie elektrolyt – elektróda ako je uvedené na obrázku 2.1 vpravo. Celková rušivá kapacita systému spolu s impedančnými príspevkami sú znázornené na obrázku 2.1 vľavo. Výsledná rušivá kapacita systému, označovaná symbolom $C_{rušivá}$, sa rovná súčtu týchto dvoch kapacít ako je uvedené v rovnici 2 [7]:

$$C_{rušivá} = C_{Vedenie} + C_{Substrát} \quad [F \cdot m^{-1}] \tag{2}$$



Obrázok 2.1 Ekvivalent reprezentujúci transport iónovej vodivosti a detailné zobrazenie dráhy prenosu iónov v elektrolyte YSZ [5] [7]

Kapacita kontaktných hrotov alebo drôtov závisí na vzdialenosti a veľkosti hrotov, nie je však závislá na geometrií elektród. Kapacita elektród sa považuje v tomto prípade ako dvojvrstvová kapacita a s veľkou pravdepodobnosťou je najväčšia v systéme. Zvyčajne presahuje ostatné kapacity o niekoľko radov. Ak je celková rušivá kapacita dosť veľká, môže znemožniť oddelenie impedančných príspevkov, pretože by bol viditeľný len jeden impedančný príspevok, ktorý by neposkytoval žiadne hodnoty o rezistencií zŕn, hraníc zŕn a elektród. Oddelenie týchto príspevkov je možné pomocou symbolov geometrických parametrov (l, h, D), ktoré sú uvedené na obrázku 2.2, kde sivá farba predstavuje elektródy a červená farba predstavuje substrát. Z týchto parametrov môže byť daná kapacita zŕn, označovaná symbolom C_{Zrno} a ktorá je daná vzťahom [7]:

$$C_{Zrno} = \varepsilon_{YSZ} \cdot \frac{l \cdot h}{D} \quad [F \cdot m^{-1}], \tag{3}$$

kde *l* označuje dĺžku elektródy, *h* predstavuje hrúbku YSZ, *D* predstavuje medzeru medzi elektródami a ε_{YSZ} je označenie pre objemovú permitivitu YSZ, ktorá je daná ako [7]:

$$\varepsilon_{YSZ} = 27 \cdot \varepsilon_0 \quad [F \cdot m^{-1}], \tag{4}$$

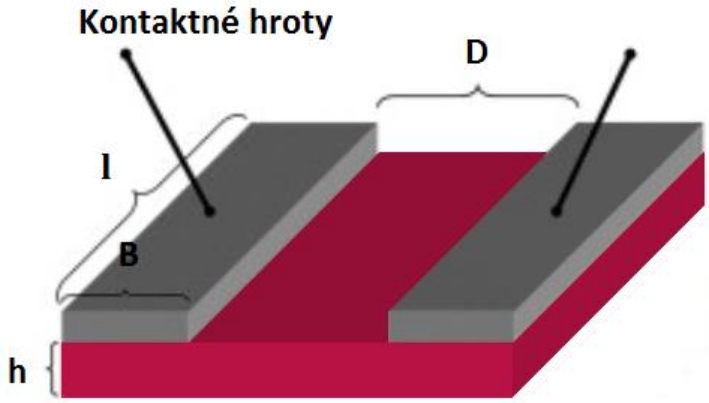
kde ε_0 reprezentuje konštantu permitivity vákua a hodnota 27 sa uvažuje pre zrna s priemerom 20 nm. Geometrická kapacita, ktorá má umiestnenie elektród v jednej rovine, je možné vypočítať podľa vzťahu [7]:

$$C_{Substrát} = \varepsilon_{YSZ} \cdot \frac{l \cdot B}{D} \cdot f_{Geometria} \quad [F \cdot m^{-1}], \tag{5}$$

kde *B* predstavuje šírku elektródy, $f_{Geometria}$ alebo tiež faktor geometrie, udáva pomer medzi šírkou elektródy ku šírke medzery elektród. Geometrická kapacita alebo kapacita substrátu, teda silne závisí na faktore geometrie. Výpočet faktoru geometrie je nasledovný [7]:

$$f_{Geometria} = \frac{B}{D}, \tag{6}$$

kde *B* je spomínaná šírka elektródy a *D* šírka medzery elektród. Parametre sú tiež uvedené na obrázku č.2.2. [7]

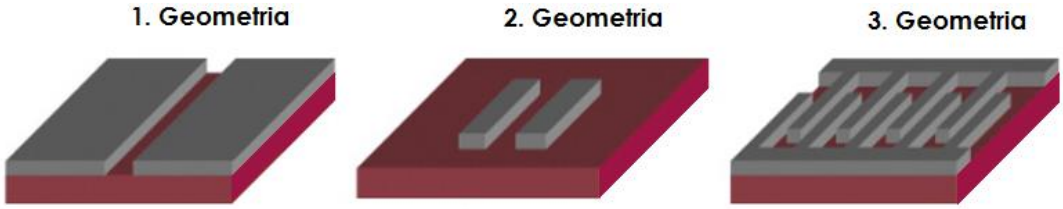


Obrázok 2.2 Návrh geometrických elektród s označenými parametrami [7]

Dlhé a tenké elektródy s malou vzdialenosťou od seba by mali výrazne pomáhať pri oddeľovaní impedančných príspevkov zŕn, a hraníc zŕn. Veľkosť kapacity zŕn by mala byť rovná alebo menšia ako celková rušivá kapacita systému. V tom prípade je možné oddeliť jednotlivé impedančné príspevky od seba. Predpokladá sa, že rezistencia hraníc zŕn by mala byť o dva rady vyššia ako rezistencia zŕn. [7]

2.2 Typy geometrie elektród

Typ optimalizácie geometrie elektród má schopnosť oddeliť impedančné príspevky. Elektródy, z materiálu platina, sa môžu nanášať rôznymi technológiami. Nanášanie elektród pomocou sieťotlače je jednou možnou technológiou. Pretože sa jedná o makroskopickú vzorku, ktorá dosahuje hrúbku rozmerovo do 200 µm, je možné použiť práve technológiu sieťotlače. Ďalšie technológie, ktorými sa môžu nanášať platinové elektródy na substrát sú napr. naparovanie alebo magnetrónové naprašovanie. Typy rôznych geometrií sú na obrázku 2.3. [7]



Obrázok 2.3 Schematické návrhy rôznych geometrií elektród [7]

Tieto typy geometrií by mali s veľkým predpokladom oddeliť impedančné príspevky. Avšak elektródy, ktoré sú umiestnené v jednej rovine, nie sú jediné typy, pretože makroskopická vzorka nemusí vykazovať izotropiu. Teda schopnosť oddeliť príspevky môže byť dosiahnutá aj typom elektród, ktoré budú na seba kolmé. Na obrázku 2.3 vľavo, sú dve veľkoplošné elektródy, ktoré pokrývajú skoro celú plochu vzorky okrem malej medzery medzi elektródami, označovaná na obrázku 2.3 ako 1. Geometria, nemusí ideálne oddeliť príspevky. Dve úzke elektródy v strede obrázku 2.3, taktiež s medzerou medzi elektródami, označované ako geometria 2, taktiež nemusia ideálne oddeliť príspevky Špecifickou geometriou, ktorá je na obrázku 2.3 vpravo, kde sú tenké a úzke pásiky elektród, sa javí ako najviac vhodná, ideálna geometria. Efekt segregácie zrna od hranice zrna, nie je vždy veľmi viditeľný pri každej geometrií elektród, takže sa teoretický polkruhy v Nyquistovom diagrame budú prelínať v jeden aj keď budú rozdielne hodnoty rezistencie zŕn, označované symbolom R_{Zrno}, a rezistencie hraníc zŕn, označované symbolom R_{HZ}. Preto sú uvedené typy viacerých geometrií elektród. [7]

3 IMPEDANČNÁ SPEKTROSKOPIA

Všeobecne je impedančná spektroskopia známa ako meracia metóda, ktorou je možné určiť elektrické vlastnosti systému, kde sa systémom rozumie substrát YSZ s elektródami a kontaktnými hrotmi. Metóda je založená na odozve systému, ktorý je vystavený najčastejšie napäťovému signálu, ktorý má sínusový tvar a malú amplitúdu, kde sa následne meria impedancia, ktorá je závislá na frekvencii, a ktorá je označovaná symbolom *f*. Meranie môže prebieha v širokom rozsahu frekvencií od 10^6 až 10^{-6} Hz, čo zaručuje zachytenie rýchlych elektródových dejov ako je prenos náboja a pomalých dejov, ako je migrácia kyslíkových iónov. Dôležité je správne odhadnúť veľkosť amplitúdy aby odozva systému zostala lineárna. Závislá impedancia na frekvencii je teda niečo ako výstup merania impedančnou spektroskopiou, tiež známe ako impedančné spektrum. Toto impedančné spektrum býva zobrazované v komplexnej rovine Nyquistovho diagramu, kde majú roviny rovnakú mierku, a v semilogaritmickom zobrazení v Bodeho diagramoch, ktorý sa skladá z dvoch závislosti. Závislosť absolútnej hodnoty impedancie na frekvencii je jednou závislosťou a tou druhou je závislosť fáze systému na frekvencii. Elektrické vlastnosti systému sa prevádza aproximáciou v podobe ekvivalentného obvodu, v skratke EO. Teda z tvaru impedančného spektra a z predstavy chovania systému je možné vyhodnotiť vhodný EO. Jednotlivým prvkom EO je priradený fyzikálny význam. Obvyklými prvkami pre vyhodnotenie keramických materiálov sú kapacity s konštantnou fázou a rezistorom, označovaný symbolom *R*. Pri vysokých frekvenciách a vysokej teplote sa prejavuje aj parazitná indukčnosť, označovaná symbolom *L*. Táto parazitná indukčnosť spolu s odporom je príspevkom prívodných vodičov a ich hodnota závisí hlavne na dĺžke vodičov. [8]

3.1 Meranie pomocou impedančnej spektroskopie

Metóda, kedy sa na pracovnú elektródu privádza potenciál, teda striedavé napätie o určitej amplitúde, kedy sa meria striedavá zložka, prúdovej odozvy. Vďaka vzťahu frekvencie s časom, sa striedavé napätie mení s časom. Zvyčajne sa meria od najvyššej frekvencie k najnižšej, pretože niektoré systémy sú stabilne obmedzené. Frekvencie sa pohybujú v rozpätí od 1 MHz do 0,1 mHz. Získanie impedančnej charakteristiky meraného systému je možné dosiahnuť aj inverzným postupom, a namiesto striedavého napätia vkladať na elektródový systém striedavý prúd o malej amplitúde. V tom prípade, je meranou veličinou striedavá zložka napätia vybudeného prechodom prúdu, ale je menej častá. Je teda meraný odpor systému ale keďže je použité striedavé napätie, odpor systému je frekvenčne závislý a označuje sa ako impedancia. Pri interpretácii nameraného impedančného spektra je ďalší krok zistiť EO, ktorý popisuje chovanie systému a skladá sa sériových a paralelných kombinácií prvkov. Jednotlivé prvky EO by mali mať svoje fyzikálne opodstatnenie. Systém je popísaný elektrickými prvkami, ktoré nahradzujú skutočný dej. V prípade prvkov, sa jedná o rezistor a kondenzátor s konštantnou fázou. Jednotlivé prvky zjednotené do EO popisujú celkové chovanie systému. Najjednoduchším modelom je Randlesová cela, ktorá pozostáva z paralelnej kombinácie kondenzátora a rezistoru, prípadne kondenzátora s konštantnou fázou a rezistoru. [9]

3.2 Impedancia

Pred meraním je potrebné poznať základy impedancie prvkov, vzťahy a významy. Po priložení striedavého napätia je meraná prúdová odozva a podľa Ohmovho zákonu sa meria odpor celého systému, ale keďže sa jedná o striedavé napätie, meria sa teda impedancia systému [9]. Impedancia predstavuje pojem striedavý odpor elektronickej súčiastky a tzv. fázový posun napätia oproti prúdu, počas vystavenia harmonickému elektrickému napätiu, a frekvencie. Tak ako elektrický odpor charakterizuje vlastnosti obvodu pri jednosmernom napätí, impedancia charakterizuje vlastnosti obvodu, systému, pri striedavom napätí. Vyjadruje sa pomocou komplexných čísiel v algebraickom alebo polárnom tvare a impedancie je označovaná symbolom Z so základnou jednotkou ohm, a je určený vzťahom v algebraickom tvare [9] [10]:

$$Z = R + jX \quad [\Omega], \tag{7}$$

kde R predstavuje reálnu zložku, X je označením pre reaktanciu prvku ako je kondenzátor, a indukčnosť, a j vyjadruje imaginárnu časť impedancie s veľkosťou hodnoty reaktancie. Reaktancia kapacity sa nazýva kapacitancia a definuje sa vzťahom [11]:

$$X_C = \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{2\pi f C} \quad [\Omega], \tag{8}$$

kde *f* predstavuje frekvenciu, *C* kapacitu, a ω predstavuje uhlový kmitočet, ktorý sa vypočíta ako súčin $2\pi f$. Indukčná reaktancia, alebo induktancia je definovaná vzťahom [11]:

$$X_L = \omega L = 2\pi f L \quad [\Omega]. \tag{9}$$

kde L je označenie indukčnosti a ω má rovnaký význam ako v rovnici 8. S impedanciou sa počíta formálne ako s odporom, takže platia rovnaké pravidlá pre sériové a paralelné usporiadanie prvkov, a pracuje sa s fázormi. Impedancia odporu je frekvenčne nezávislá a preto platí [9] [10]:

$$Z_R = R \quad [\Omega], \tag{10}$$

impedancia kondenzátora je frekvenčne závislá, a s rastúcou frekvenciou klesá [9] [10]:

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{j}{2\pi f C} \quad [\Omega], \tag{11}$$

a u impedancie cievky s rastúcou frekvenciou impedancia cievky rastie [9] [10]:

$$Z_L = \omega L = 2\pi f L \quad [\Omega]. \tag{12}$$

Impedancia kondenzátora s konštantnou fázou alebo prvok s konštantnou fázou, modeluje správanie ideálneho a neideálneho kondenzátora pomocou exponentu n, ktorý slúži ako akosť fáze kondenzátoru. Pre lepšie objasnenie slúži rovnica [9]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C \cdot (j\omega)^n} \quad [\Omega], \tag{13}$$

kde Z_{CPE} označuje impedanciu prvku s konštantnou fázou, C je známa ako kapacita, a ω má rovnaký zmysel ako v rovniciach vyššie. Znak n predstavuje akosť kapacity a pohybuje sa v intervale od 0 do 1, kde 1 charakterizuje ideálnu kapacitu, a 0 predstavuje čistý odpor. [9]

3.3 Nyquistov diagram

Nyquistov diagram graficky znázorňuje reálnu hodnotu impedancie na horizontálnej rovine a imaginárnu hodnotu impedancie na vertikálnej rovine. Vynášajú sa teda zložky impedancie, graf neobsahuje teda premennú *f*. Je dôležité aby obe roviny v grafe mali rovnakú mierku, pretože práve z grafov a ich podôb sa tvorí EO. Na horizontálnej rovine v grafe je zobrazená reálna zložka impedancie, ktorá je vždy čisto odporového charakteru [9] [12]:

$$Z' = R \quad [\Omega], \tag{14}$$

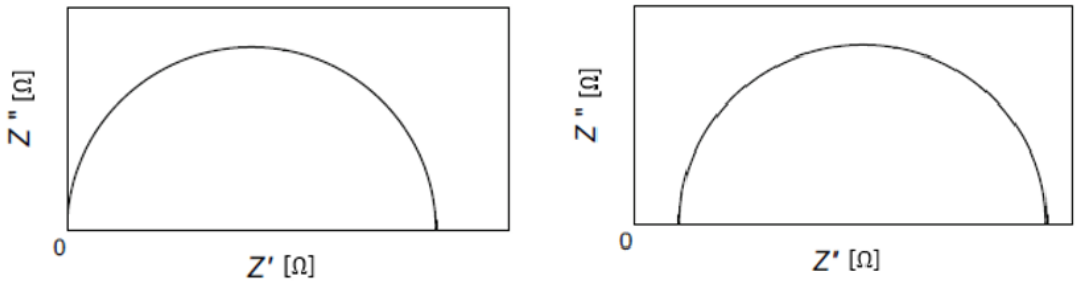
kde Z' je označením v grafe pre reálnu časť impedancie a R má svoje opodstatnenie ako elektrický odpor. Na vertikálnej rovine v grafe je zobrazená záporná imaginárna časť, ktorá má kapacitný charakter, a ktorá je daná vzorcom [9] [12]:

$$Z'' = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{j}{\omega C} \quad [\Omega], \tag{15}$$

a kladná imaginárna časť pri vyjadrení indukčného charakteru má tvar [9] [12]:

$$Z'' = j\omega L \quad [\Omega], \tag{16}$$

kde Z'' je označením v grafe imaginárnu časť impedancie. Pre znázornenie grafickej podoby Nyquistovho diagramu s časťami impedancie slúži najjednoduchší model, ktorý má pomenovanie Randlesová cela, ktorá pozostáva z paralelnej kombinácie odporu a kapacity. Tento model je znázornený vľavo na obrázku 3.1 a vpravo so sériovým odporom. [9] [12]



Obrázok 3.1 Zobrazenie Randlesovej cely v komplexnej rovine [12]

Polkruh reprezentuje impedanciu. Frekvencia ide od najvyšších hodnôt k najnižším, od počiatku v grafe. Z toho vyplýva, že na nízkych frekvenciách má impedancia najvyššiu hodnotu a pri vyšších zase najmenšiu. Takže keď sa frekvencia blíži k nekonečnu tak impedancia k nule. Keď sa frekvencia blíži k nule, tak sa hodnota impedancie kapacity blíži k nekonečnu, čo znamená pri interpretácií striedavého obvodu na jednosmerný, že sa kapacita rozpojí a tým pádom sa stáva v jednosmernom obvode dominantný odpor. Medzná frekvencia Randlesovej cely je daná vzťahom [9] [12]:

$$f_m = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{1}{2\pi RC} \quad [Hz], \tag{17}$$

kde samotný súčin prvkov RC vyjadruje časovú konštantu systému s označením τ. Pri tejto frekvencii má práve imaginárna časť najvyššiu hodnotu. V prípade, že by Randlesová cela tvorila paralelnú kombináciu RL, časová konštanta by vyzerala ako podiel odporu k indukčnosti (R/L). V praxi sa vyskytuje spolu s Randlesovou celou sériový odpor, označovaný symbolom R_s, k Randlesovej cele. Grafické znázornenie v komplexnej rovine je znázornené vpravo na obrázku 3.1. Na obrázku 3.1 je hodnota R_s znázornená od počiatku k začiatku polkruhu, kde samotný priemer polkruhu vyjadruje veľkosť impedancie odporu, inými slovami odpor z kombinácie Randlesovej cele. Kapacita z paralelnej kombinácie sa môže vyjadriť pomocou vzorca (11), kde sú známe všetky parametre ale je veľa spôsobov ako vyjadriť kapacitu zo spomínanej kombinácie. [9] [12]

3.4 Bodeho diagram

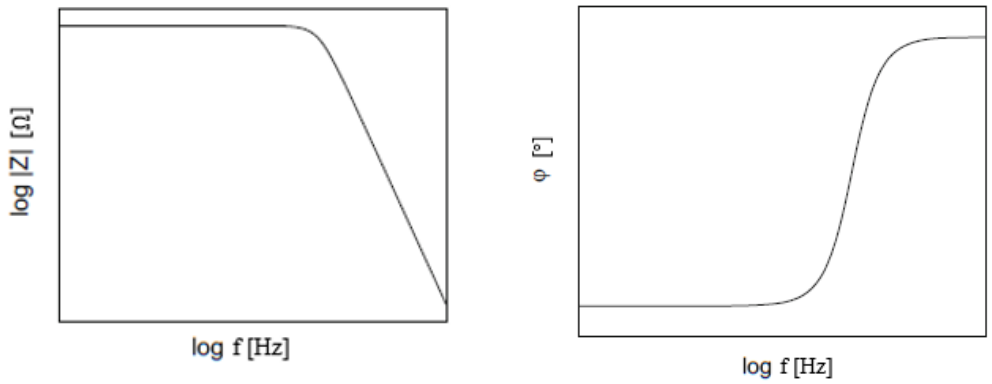
Po získaní impedancie Z je možné prepočítať jej zložky na fázový posun a absolútnu hodnotu. Bodeho diagram pracuje s troma veličinami, s frekvenciou, s fázovým posunom a s absolútnou hodnotou systému. Zobrazuje dve grafické funkcie. Jednou je semilogarimitcká grafická závislosť absolútnej hodnoty na frekvencií a tou druhou je závislosť fázového posunu na frekvencii, kde frekvencia je v logaritmickej mierke. Predpokladá sa, že obvod nebude vykazovať čisto rezistívny charakter ale aj kapacitný, ktorý má pri striedavom napätí posunutú fázu o *– 90* ° t.j. prúd predbieha pred napätím. V Bodeho diagrame, presnejšie v modulovo – frekvenčnom grafe, je absolútna hodnota systému vyjadrená vzťahom [9] [12]:

$$|Z| = \sqrt{Re^2 + Im^2} = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \ [\Omega], \tag{18}$$

kde $|Z|$ je označením pre absolútnu hodnotu impedancie. Re a Im sú zložkami impedancie. Fázový posun, resp. fáza systému, označovaná symbolom φ, je vyjadrená vzťahom [9] [12]:

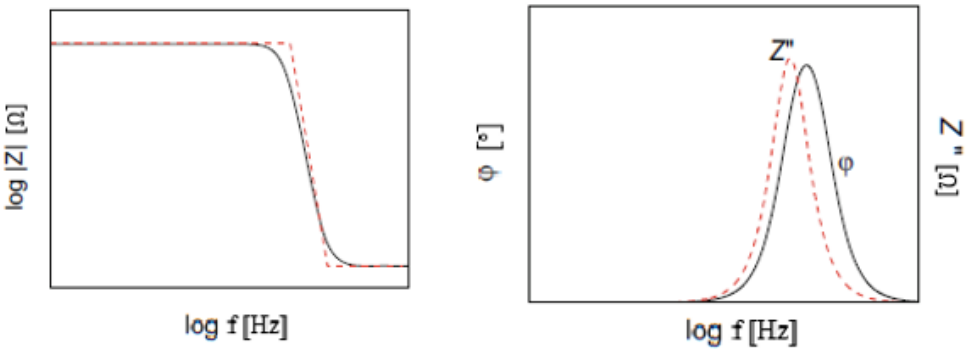
$$\varphi = \tan^{-1}\left(\frac{Im}{Re}\right) = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad [°] \tag{19}$$

Znázornenie Randlesovej cely v modulovo – frekvenčnom grafe sa nachádza vľavo na obrázku 3.2 a vo fázovo – frekvenčnom grafe, ktorý sa nachádza vpravo na obrázku 3.2. [9] [12]



Obrázok 3.2 Bodeho modulovo a fázovo - frekvenčný graf Randlesovej cely [12]

Z obrázka 3.2 vyplýva, že oba grafy majú inflexný bod pri medznej frekvencii f_m, pri fázovo - frekvenčnom grafe sú dva inflexné body, pretože určuje fázu odporu a kapacity. V prípade sériového odporu pridaného k Randlesovej cele sú grafické podoby modulovo – frekvenčného grafu vľavo na obrázku 3.3 a fázovo – frekvenčného grafu vpravo na obrázku 3.3. [9] [12]



r

Obrázok 3.3 Bodeho modulovo a fázovo - frekvenčný graf Randlesovej cely so sériovým odporom [12]

V modulovo – frekvenčnom grafe je sériový odpor pri vysokých frekvenciách a pri nízkych celková hodnota impedancie celého zapojenia. Pri fázovo – frekvenčnej charakteristike je pri vyšších hodnotách frekvencie priradená fáza s hodnotou 0 ° práve kvôli R_s. Frekvencia maximálnej fázy systému je vyššia ako frekvencia, pri ktorej je

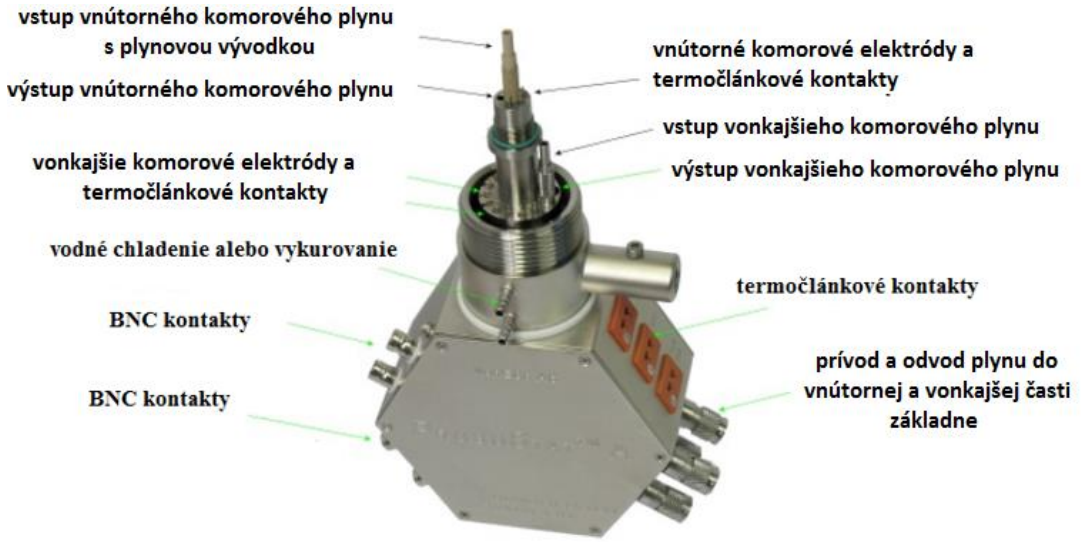
imaginárna časť najvyššia. Maximálna fáza systému je daná vzorcom [9] [12]:

$$f_{max} = \frac{1}{2\pi RC}\sqrt{\frac{R_s}{R} + 1} \;\; [Hz]\,. \tag{20}$$

4 PROCES MERANIA

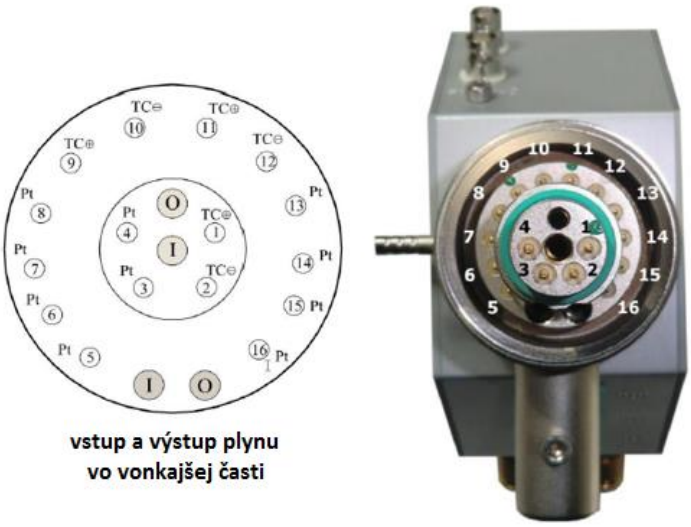
4.1 ProboStat

ProboStat slúži ako držiak a prepojenie s meracími prístrojmi. Je určený teda na vykonanie experimentov pri rôznych atmosférach a v prostredí pri zvýšených teplotách až do 1600 °*C*. Atmosféra môže byť privedená do vnútornej ale aj do vonkajšej časti, pričom nemusia byť atmosféry rovnaké. Pri použití režimu s jednou atmosférou sa meranie môže prevádzať pomocou 2 – bodovej impedančnej spektroskopie a meranie vodivosti na vzorke disku. Do prístroja sa dodávajú štyri termočlánky typu S a môžu sa použiť všetky pri meraní. Termočlánky kontrolujú resp. snímajú teplotu okolo vzorky. Pre meranie teploty sa používajú riadiace termočlánky TCC, pre reguláciu teploty a všeobecnú hodnotu teploty, pre vzorky disku sa používa typ termočlánku TCC/D. Vnútorný termočlánok TCB/spodný sa používa na monitorovanie teploty na vnútornej, spodnej strane vzorky a tiež na porovnanie teploty s riadiacim termočlánkom TCC/D. Zapojenie celého ProboStatu je na obrázku 4.1. [13]



Obrázok 4.1 Rozloženie elementárnych prívodov a vývodov ProboStatu [13]

Elektrické priechodky na vnútornej aj na vonkajšej časti majú kódy vo forme čísiel, a písmen. Tieto čísla sú orientované v smere hodinových ručičiek pri pohľade zhora ako je znázornené na obrázku 4.2. Číslovanie začína na vnútornej časti od 1 do 4 a na vonkajšej časti od 5 do 16. Písmená označujú funkciu priechodky. Písmeno P označuje pozitívnu polovicu termočlánku, písmeno N označuje negatívnu polovicu termočlánku a písmeno G označuje všeobecne vodič ako je platina. Takže písmena P a N určujú polaritu termočlánku, ktorý môže byť tiež platina, alebo ródium – platina. Najbežnejšie býva zapojenie také, že sa termočlánok pripojí na 11 P a 12 N, teda na vonkajšiu časť, ktorý je podľa značenia práve riadiaci termočlánok TCC, a pre vzorky s dvoma elektródami, ktoré sú kolmé na seba, sa horná elektróda pripojí na priechodky 13 G, a 15 G, čo je označením pre vysoký prúd a vysoké napätie, a spodná elektróda na priechodky 6 G, a 8 G, čo je označením pre nízky prúd, a nízke napätie. Značenie priechodiek, ktoré sú užitočné pri meraní sú na obrázku 4.3. [13]



Obrázok 4.2 Označenie priechodiek v schéme (vľavo) a na základni (vpravo) [13]

Priechodkové kódy	Farebné značenie priechodiek	Materiál	Funkcia	Kód funkcie	BNC kód	Kódy termočlánkov
1 P	Čierna	Pt10Rh	Spodný/vnútorný TC+	TCB+	-	TCB+
2 N	Červená	Pt	Spodný/vnútorný TC-	TCB-	-	TCB-
8 G	-	Pt	Nízke napätie	LV	LV	-
13 G	-	Pt	Vysoké napätie	HV	HV	-

Obrázok 4.3 Štandardné zapojenie ProboStatu pre termočlánky typu S [13]

ProboStat obsahuje taktiež rôzne keramické alebo kovové zostavy rúrok na vzorky, ktoré sa montujú na kovový držiak v prípade keramickej rúrky. Vyhotovenia štandardných vzoriek podporované rúrkami sú vo veľkostiach napr. 20 mm, 15 mm , 12mm a 10 mm. Vzorky majú tvar disku. Všeobecnými vodičmi sú vodiče BNC, ktoré majú dĺžku 2,5 m. Na základni ProboStatu je šesť individuálnych BNC konektorov, ktoré sú znázornené vľavo na obrázku 4.4. Dôležité sú hlavne ochranné prepínače, ktoré úzko súvisia s impedančným spektrometrom Solartron 1260. ProboStat je navrhnutý na prácu s týmto impedančným spektrometrom, hlavne vďaka ochranným prepínačom. Na obrázku 4.4 ochranný prepínač č.1 ak je v dolnej polohe, predstavuje spojenie všetkých štyroch individuálnych ochranných elektród. Hovorí sa o 16 G, čo predstavuje ochrannú elektródu vysokého prúdu, 14 G, čo predstavuje ochrannú elektródu vysokého napätia, 7 G, čo predstavuje ochrannú elektródu nízkeho napätia a 5 G predstavuje ochrannú elektródu nízkeho prúdu. Touto konfiguráciou sa dosiahne prúdovej spätnej slučky, ktorú si žiadajú práve impedančné spektrometre. Ochranný prepínač č.2 z obrázku 4.4, keď sa nachádza v dolnej polohe, tak nastáva prepojenie kostry ProboStatu so 16 G, čo zapríčiní tienenie a ochranu medzi vodičmi. Ochranný prepínač č.3 z obrázku 4.4, ak je v dolnej polohe, tak sa prepojí 6 G so 16 G, čo uzemní 6 G. [13]

Obrázok 4.4 Ukážka ochranných elektród s individuálnymi BNC konektormi (vľavo) a znázornenie zásuviek pre termočlánky (vpravo) [13]

Z obrázku 4.1 je kontakt termočlánku TCB pripojený k regulovateľnému zariadeniu teploty, na ktorom sa odčítava teplota z termočlánku, ktorý je pripojený vo vnútornej časti základne ProboStatu. BNC kontakty slúžia ako prepojenie medzi impedančným spektrometrom Solartron 1260. Počítačové zariadenie je prepojené s impedančným spektrometrom pomocou USB portu, ktorým sa namerané dáta posielajú na vytvorený priečinok v programe Smart. Procedúra, ktorá je vytvorená v tomto programe, zahŕňa nastavenia ako veľkosť amplitúdy, frekvenčné pásmo a graf, ktorý sa má počas merania vykresľovať. Slúži teda na spustenie impedančného spektrometra Solartron 1260 a celé meranie je ovládané pomocou tohto programu. Výhodou tohto programu je vytváranie Excel súborov, v ktorom sa nachádzajú hodnoty ako čas, frekvencia, poradie merania, absolútna hodnota impedancie, admitancie a veľkosť fázového posunu systému. Prívod a odvod plynu v tomto prípade bude zanedbateľný, pretože sa meranie odohráva pri atmosférickom tlaku vzduch. Pre ukotvenie vzorky, tak aby sa počas procesu merania zachovala jej poloha slúžia tri pružinové zaťaženia, ktoré splňujú tento aspekt, čiže umožňujú upevniť vzorku s elektródami a udržovať stabilnosť. Elektrické priechodky ProboStatu slúžia ako vedenie z impedančného spektrometra Solartron 1260. Prístroj na regulovanie teploty a následného odčítavania súčasnej hodnoty teploty, pomocou vnútorného, spodného termočlánku TCB, ktorý je umiestnený blízko spodnej strany vzorky je ovládaný programom iTools, kde sa nastavuje hodnota teploty. [13]

4.2 Solartron 1260A

Solartron 1260A je impedančný spektrometer, ktorý meria impedanciu vzorky v ProboState v závislosti od frekvencie a od teploty. Vďaka jeho širokej škále frekvencií, pri ktorej dokáže merať a to v rozsahu od 10 µHz až po 32 MHz, je možné určiť výsledky vzorky keramiky vo veľkom rozsahu, čo je veľmi dôležité z hľadiska dejov, ktoré môže keramika vykazovať. Zapojenie do ProboStatu je dosiahnuté BNC vodičmi. Prepojenie s počítačovým zariadením je pomocou USB portu. Pri meraní môže byť spojenie so

Solartron 1296, ktorým sa dosiahne meranie impedancie o veľmi vysokých impedanciách rádovo 10^{14} ohmov. Dáta z meraní sa ukladajú v priečinku v programe Smart na počítačovom zariadení a zároveň sa vykresľuje grafická podobizeň. Tieto dáta sa importujú do programu ZView 2, v ktorom sa vytvára vhodný EO, ktorý presne popisuje chovanie systému, ktorý bol práve domeraný. [14]

4.3 ZView 2

Program, ktorým sa priraďuje fyzikálny význam meraného systému. Vlastnosti, ktoré vykazujú diagramy z nameraných impedancií, je vhodné si rozdeliť a čiastočne modelovať EO. Namerané importované dáta z programu Smart sú znázornené v komplexnej rovine, v modulovo – frekvenčnom a fázovo – frekvenčnom grafe. Podľa kapitoly 3 je možné rozpoznať chovanie systému. Správny EO je práve vtedy, keď je hodnota prvkov a zapojenie samotných prvkov zhodná s nameranými podobizňami diagramov, teda v Nyquistovom, a Bodeho diagrame. Je známe z predchádzajúcej kapitoly 3, že je polkruh v komplexnej rovine tvorený paralelnou kombináciou odporu a kapacity, čo nesie názov Randlesová cela. Veľkosť odporu z cely je priemer polkruhu a môže nastať prípad, kedy sa dve Randlesové cely budú prekrývať t.j. budú dve časové konštanty dvoch Randlesových ciel blízko seba, čo bude možné pozorovať z podobizne všetkých diagramov. Práve vtedy sa musia zistiť dva odpory z dvoch Randlesových ciel. Riešenie pozostáva zo zistenia jednej cely aproximáciou hodnôt, kde sa polkruh dokreslí až po horizontálnu os a vtedy bude známy jeden odpor. Opakovaním procesu sa zistí aj hodnota druhého odporu. Zistenie kapacity alebo skôr prvku s konštantnou fázou, sa dosiahne viacerými možnosťami. Jednou je odčítanie hodnôt z grafu, Keďže program poskytuje pomocou kurzora sa pohybovať po všetkých diagramoch naraz, vďaka frekvencii, je možné odčítavať pri danej frekvencií reálnu, imaginárnu zložku impedancie a absolútnu hodnotu s fázovým posunom. Pri správnom odčítaní je možné získať taký EO, ktorý sa podobá nameraným dátam s veľkou úspešnosťou. [14]

4.4 Arrheniová závislosť

Arrheniová závislosť alebo rovnica, je vzorcom pre tepelnú závislosť reakčných rýchlostí vo vzorke. Táto rovnica má dôležitý význam pri určovaní rýchlosti chemických reakcií a pri výpočte aktivačných energií. Najlepšie uplatnenie tejto rovnice vychádza z koncentrácie voľných miest v kryštáli. Arrheniová rovnica sa môže chápať ako závislosť rýchlosti chemických reakcií na absolútnej teplote. Vyjadruje závislosť vodivosti od teploty. Vypočíta sa ako [15]:

$$k = Ae^{\frac{-E_A}{RT}} \ [-], \tag{21}$$

kde k je rýchlostná konštanta, T absolútna teplota v K, A je konštanta, ktorá vyjadruje empirický vzťah medzi teplotou a koeficientom rýchlosti, R je plynová konštanta a E_A je aktivačná energia pre reakciu. Arrheniová závislosť, vyjadruje vynesenie logaritmu mernej elektrickej vodivosti, na vertikálnej rovine, v závislosti na teplote, pričom hodnoty teploty sú pre lepšiu mierku v grafe vyjadrené ako $1000/T$, kde T predstavuje hodnotu teploty. Z toho vyplýva, že v grafe, pri počiatku, budú najvyššie hodnoty teploty a čím

väčšia bude hodnota na horizontálnej rovine, tým menšia bude teplota. Sklon takéhoto grafu nadobúda lineárny priebeh, ktorý sa dá popísať rovnicou priamky. Aproximácia rovnice 21 je zhodná z rovnicou priamky. Teda rovnica priamky, kde parameter x je aktivačnou energiou reakcií, je daná [15]:

$$y = mx + b. \tag{22}$$

Merný elektrický odpor, rezistivita je možné vypočítať ako [16]:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} \quad [\Omega \cdot m], \tag{23}$$

kde ρ je označením pre rezistivitu, R označuje odpor, S predstavuje plochu a l predstavuje dĺžku. Inverziou rezistivity je merná elektrická vodivosť, ktorá je označovaná symbolom γ, a ktorá je daná vzťahom [17]:

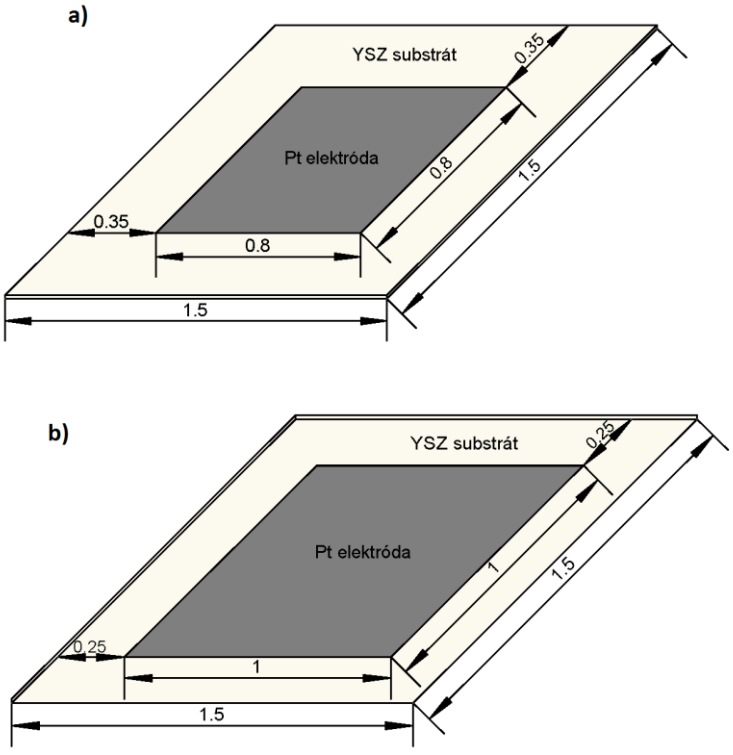
$$\gamma = \frac{1}{\rho} \quad [\Omega^{-1} \cdot m^{-1}] \tag{24}$$

5 PRAKTICKÁ ČASŤ

5.1 Elektródy

5.1.1 Návrh geometrie elektród

Podľa teoretického úvodu, z kapitoly 2 sa vychádzalo z geometrických rozmerov elektród, ktoré mali oddeliť jednotlivé impedančné príspevky systému. Preto sa zvolilo niekoľko typov rôznych geometrických rozmerov elektród. Prvými geometriami boli elektródy, ktoré boli na seba kolmé, a ktoré mali rôznu veľkosť plochy. Plochy prvých geometrií boli teda, 8x8 cm^2 z jednej strany substrátu, ktorá je znázornená na obrázku 5.1 a), a 10x10 cm^2 zo strany druhej ako je znázornené na obrázku 5.1 b), kde sa použila pre všetky elektródy práve platina, kvôli kompatibilite so substrátom pri meraní impedančnou spektroskopiou. Vzorka s takýmto návrhom elektród bola označovaná ako 1. vzorka. Uvedené jednotky dĺžky na obrázku 5.1 sú v cm.



Obrázok 5.1 Návrh prvých geometrií elektród

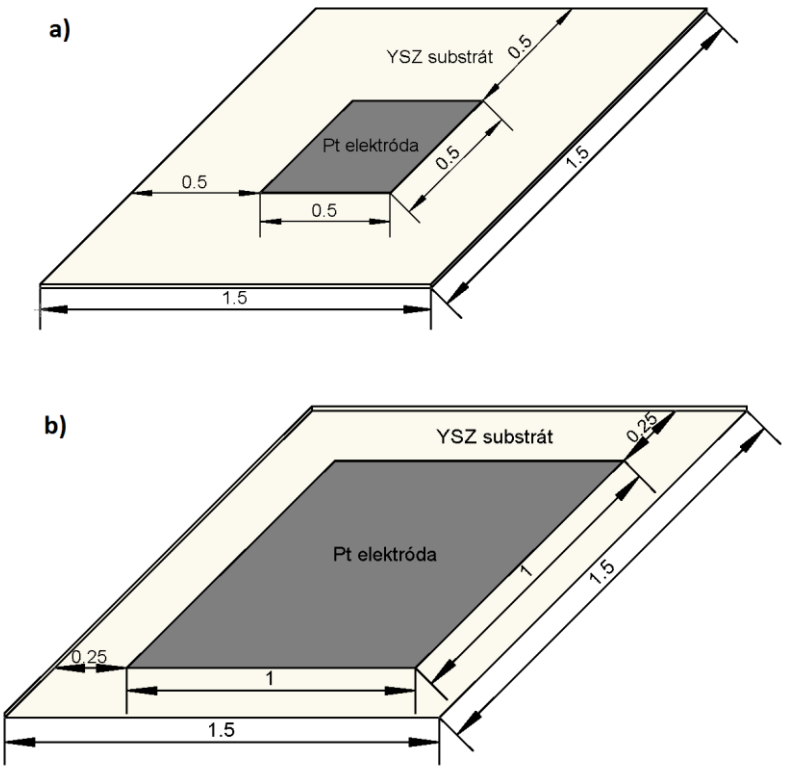
Z prvých geometrií sa vypočítala geometrická kapacita, ktorá bola označovaná symbolom $C_{Geometria1}$, podľa modifikovaného vzorca 1.3.4:

$$C_{Geometria1} = \varepsilon_{YSZ} \cdot \frac{l \cdot B}{D} = 27 \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{0{,}008 \cdot 0{,}008}{0{,}000275} = 55{,}64\ pF \cdot m^{-1}, (24)$$

kde l označovalo dĺžku elektródy, B označovalo šírku elektródy, D označovalo medzeru medzi elektródami, ε_0 predstavovala permitivitu vákua s hodnotou 8,854 pF/m a ε_{YSZ} predstavovala objemovú permitivitu z kapitoly 2.1. Geometrické rozmery pre výpočet $C_{Geometria1}$ boli brané z úvahy, že menšie rozmery ku väčším, predstavovali väčšiu hustotu prietoku náboja, z menších rozmerov elektródy ku väčším. Výpočet kapacity zŕn, bolo označované symbolom C_{Zrno1}, pre prvé geometrie elektród podľa vzorca 1.3.2:

$$C_{Zrno1} = \varepsilon_{YSZ} \cdot \frac{l \cdot h}{D} = 27 \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{0{,}008 \cdot 0{,}000275}{0{,}000275} = 1{,}91\, pF \cdot m^{-1}, \quad (25)$$

kde l predstavovalo dĺžku elektródy, h predstavovalo hrúbku substrátu, D predstavovalo medzeru medzi elektródami, ε_{YSZ} predstavovala objemovú permitivitu z kapitoly 2.1 a ε_0 predstavovala permitivitu vákua s hodnotou 8,854 pF/m. Druhými geometriami boli obdobou prvých geometrií elektród, ktoré boli na seba kolmé, a ktoré mali rôznu veľkosť plochy. Plochy druhých geometrií boli teda, 5x5 cm^2 z jednej strany substrátu, ktorá je znázornená na obrázku 5.2 a), a 10x10 cm^2 zo strany druhej ako je znázornené na obrázku 5.2 b). Vzorka s takýmto návrhom elektród bola označovaná ako 2. vzorka. Uvedené jednotky dĺžky na obrázku 5.2 sú taktiež v cm.



Obrázok 5.2 Návrh druhých geometrií elektród

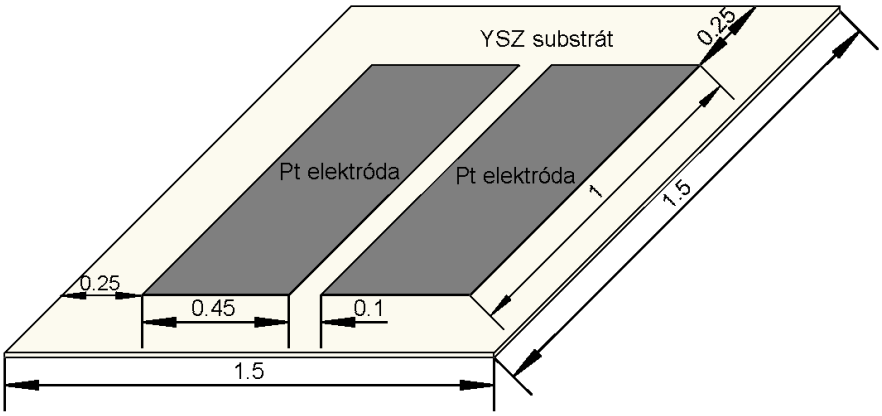
Z druhých geometrií sa vypočítala geometrická kapacita, ktorá bola označovaná symbolom $C_{Geometria2}$, podľa modifikovaného vzorca 1.3.4:

$$C_{Geometria2} = \varepsilon_{YSZ} \cdot \frac{l \cdot B}{D} = 27 \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{0{,}005 \cdot 0{,}005}{0{,}000275} = 21{,}73\ pF \cdot m^{-1}, \quad (26)$$

kde *l* označovalo dĺžku elektródy, *B* označovalo šírku elektródy, *D* označovalo medzeru medzi elektródami, ε_0 predstavovala permitivitu vákua s hodnotou 8,854 pF/m a ε_{YSZ} predstavovala objemovú permitivitu z kapitoly 2.1. Tak ako u prvých, tak aj u druhých geometrií sa predpokladal ten istý efekt. Kapacita zŕn u druhých elektródach, bola označovaná symbolom C_{Zrno2}, ktorá sa vypočítala podľa vzorca 1.3.2:

$$C_{Zrno2} = \varepsilon_{YSZ} \cdot \frac{l \cdot h}{D} = 27 \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{0{,}005 \cdot 0{,}000275}{0{,}000275} = 1{,}2\ pF \cdot m^{-1}, \quad (27)$$

kde *l* predstavovalo dĺžku elektródy, *h* predstavovalo hrúbku substrátu, *D* predstavovalo medzeru medzi elektródami, ε_{YSZ} predstavovala objemovú permitivitu z kapitoly 2.1 a ε_0 predstavovala permitivitu vákua s hodnotou 8,854 pF/m. Tretími geometriami boli elektródy, ktoré boli v jednej rovine. Obsahy týchto elektród boli rovnaké, kde medzera medzi nimi bola 1 mm. Usporiadanie elektród v jednej rovine je na obrázku 5.3, kde sú uvedené jednotky dĺžky v cm. Vzorka s takýmto návrhom elektród bola označovaná ako 3. vzorka.



Obrázok 5.3 Návrh tretích geometrií elektród

Z tretích geometrií sa vypočítala geometrická kapacita, ktorá bola označovaná symbolom $C_{Geometria3}$, podľa vzorca 1.3.4:

$$C_{Geometria3} = \varepsilon_{YSZ} \cdot \frac{l \cdot B}{D} \cdot f_{Geometria}$$

$$C_{Geometria3} = 27 \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{0{,}01 \cdot 0{,}0045 \cdot 4{,}5}{0{,}001} = 48{,}41\ pF \cdot m^{-1}, \quad (28)$$

kde *l* označovalo dĺžku elektródy, *B* označovalo šírku elektródy, *D* označovalo medzeru medzi elektródami, ε_0 predstavovala permitivitu vákua s hodnotou 8,854 pF/m, ε_{YSZ} predstavovala objemovú permitivitu z kapitoly 2.1 a $f_{Geometria}$ predstavovala pomer

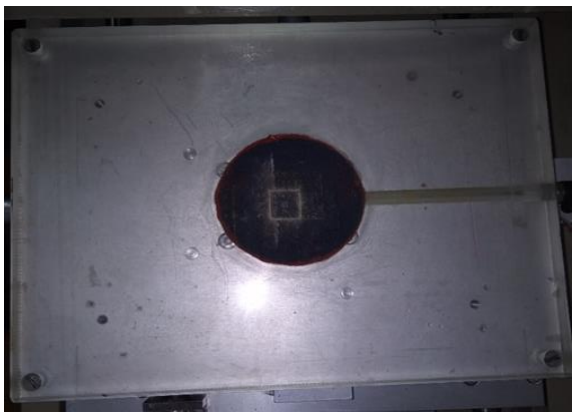
medzi šírkou elektródy a šírkou medzery medzi elektródami. Kapacita zŕn, bola označovaná C_{Zrno3}, pri tretích geometriách elektród, ktorá sa vypočítala ako je uvedené vo vzorci 1.3.2:

$$C_{Zrno3} = \varepsilon_{YSZ} \cdot \frac{l \cdot h}{D} = 27 \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{0{,}01 \cdot 0{,}000275}{0{,}001} = 0{,}657\ pF \cdot m^{-1}, \quad (29)$$

kde l predstavovalo dĺžku elektródy, h predstavovalo hrúbku substrátu, D predstavovalo medzeru medzi elektródami, ε_{YSZ} predstavovala objemovú permitivitu z kapitoly 2.1 a ε_0 predstavovala permitivitu vákua s hodnotou 8,854 pF/m.

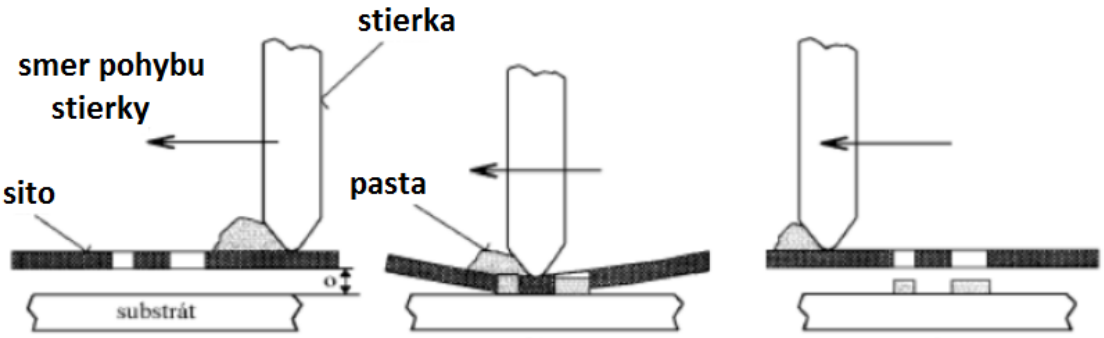
5.1.2 Zhotovenie elektród

Keramický materiál YSZ, ktorý bol získaný komerčne od spoločnosti Fuelcellmaterials, a ktorého vlastnosti sú v odkaze [18] bol narezaný na pracovisku keramických materiálov vo výskumnom stredisku CEITEC. Bol narezaný na také časti, ktoré vyhovovali umiestneniu v ProboState, teda na tvar štvorca s dĺžkou strany 1,5 cm. Jeho hrúbka bola podľa výrobcov od 0,25 do 0,3 mm, preto sa určila stredná hodnota intervalu, takže hrúbka substrátu bola v práci stanovená na hodnotu 0,275 mm. Na tieto substráty boli nanesené elektródy pomocou technológie sieťotlače. V prvom rade sa navrhla geometria na priesvitnú fóliu s vycentrovaním na vzorku pomocou navádzacích značiek v programe Eagle. Bolo použité sito s polyesterovou tkaninou 120 – 34, ktorá mala počet ok na dĺžkovú jednotku, mesh 270, a ktoré bolo umiestnené v kovovom rámčeku. Sito bolo odmastené pomocou čistiaceho prostriedku s chemikáliami pre lepšie nanesenie vrstvy vody, ovrstvenie. Sito bolo vyčistené, kde nasledovala kúpeľ v destilovanej vode pre uchytenie pozitívneho fotorezistu s fóliou. Po uchytení fotorezistu na sito nastalo sušenie < 40 °C, kde po usušení nasledovalo odlepenie plastovej fólie s fotorezistu. Po odlepení nastalo prichytenie pripravených masiek, geometrií, na sito s fotorezistorom. Nasledovala expozícia sita UV žiarením po dobu 45 s. Po skončení expozície sa pod prúdom vody odplavili zo sita zvyšky fotorezistu a nasledovala vizuálna kontrola. Bola použitá vodivá platinová pasta typu 5545-G, určená pre YSZ, ktorej vlastnosti sú v odkaze [19]. Postup tlače bol realizovaný na sieťotlačovom poloautomate Aurel C880. Bolo nutné zvoliť takú podložku pre substrát, aby sa substrát vákuovo rovnomerne prichytil o podložku, v inom prípade by došlo k znehodnoteniu substrátu. Takýto problém sa vyriešil vhodnou podložkou ako je znázornené na obrázku 5.4.



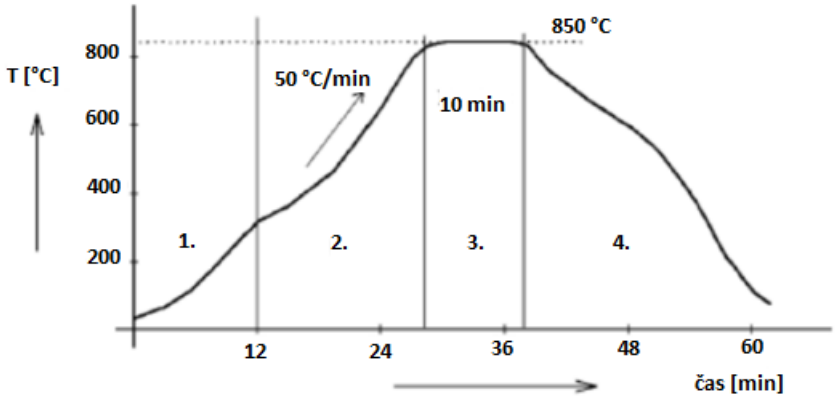
Obrázok 5.4 Vyhovujúca vákuová podložka pre substrát pri nanášaní platinovej pasty na substrát

Pred tlačou sa pasta premiešala, kvôli homogenite a správnej teplote, približne 5 minút ihlou v ochranných rukaviciach. Po zasunutí vákuovo prichyteného substrátu do prístroja, sa musel prístroj nastaviť na požadovaný odtrh, približne 100 µm, stierka, ktorou sa pasta pretláčala cez motív musela mal sklon 45 ° a dôležitý prítlak na vzorku nemohol byť príliš veľký. K dispozícií boli testovacie vzorky, ktorými sa tieto parametre nastavili. Metóda je zobrazená na obrázku 5.5. Po pretlačení vodivej pasty na substrát, musela prejsť pasta tzv. levelingom, čo trvalo približne 10 minút. Tento postup sa opakoval pre každú geometriu elektród, ktorá bola už nanesená na substráte. Nasledovalo sušenie pást v prístroji UF 75^{PLUS} memmert, kde boli vzorky približne 15 minút vystavené teplote 150 °C. Po vysušení sa platinové pasty spolu so substrátmi vypaľovali



Obrázok 5.5 Základný princíp nanášania hrubých vrstiev [20]

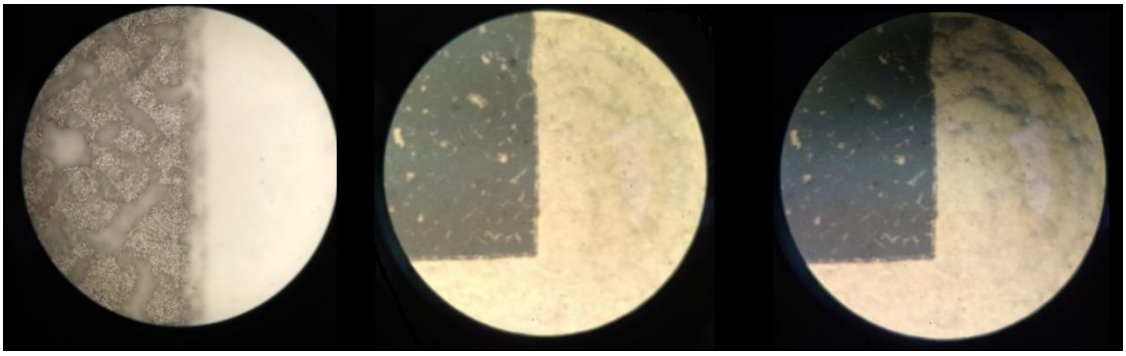
Po pretlačení vodivej pasty na substrát, musela prejsť pasta tzv. levelingom, čo trvalo približne 10 minút. Tento postup sa opakoval pre každú geometriu elektród, ktorá bola už nanesená na substráte. Nasledovalo sušenie pást v sušiacej peci UF 75 PLUS, kde boli vzorky približne 15 minút vystavené teplote 150 °C. Po vysušení sa platinové pasty spolu so substrátmi vypaľovali pri maximálnej teplote 850 °C po dobu 10 minút na výpalnej peci BTU BUCR – 1. Teplotný profil pre výpal hrubých platinových pást je znázornený na obrázku 5.6. Tento profil prechádza štyrmi zónami ohrevu, sušením, zónou predohrevu, zónou vypaľovanou a zónou chladenia.



Obrázok 5.6 Teplotný profil pre výpal hrubých pást [20]

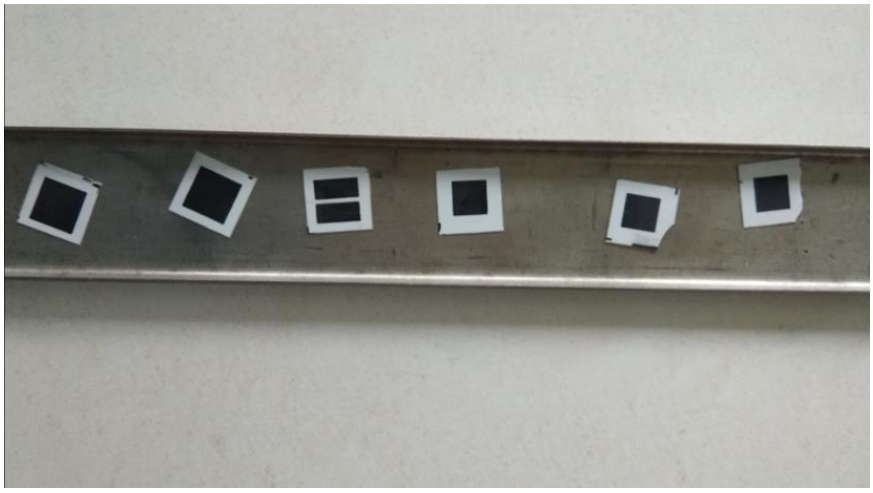
5.1.3 Pórovité elektródy

Po výpale hrubých, platinových, geometrických elektród nastala vizuálna kontrola na stanovisku optickej kontroly JENAVERT, kde sa zistili defekty elektród, ktoré by mohli znemožniť celú prácu. Tieto defekty sú znázornené na obrázku 5.7. Defekty mohli vzniknúť slabším prítlakom pri tlači, pri zlej homogenite, slabom levelingu alebo starnutím pasty. Tieto defekty alebo malé ostrovy, vytvárali individuálne veľkú parazitnú kapacitu, kedy sa meranie znemožnilo. Nedošlo k oddeleniu impedančných príspevkov, pretože systém nevykazoval žiadne rozumné meraných impedancií. Preto sa museli tieto malé ostrovy z elektród minimalizovať.



Obrázok 5.7 Defekty vypálených elektród

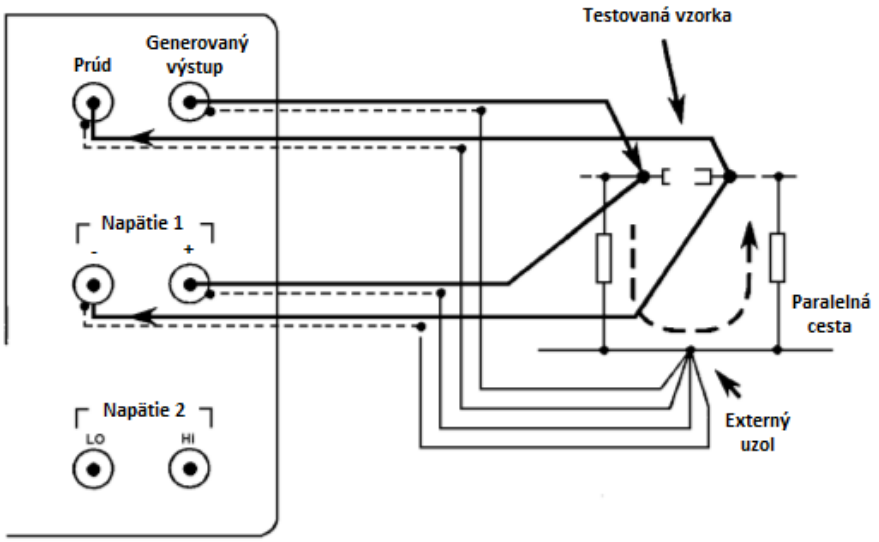
Keďže pri samotnej sieťotlači bolo obťažné nanášanie platinovej pasty, kde sa museli dokonca niekoľko krát nanášať na jedno miesto šablóny zo sita, dospelo sa k tomu, aby sa defekty nanášali ručne pod mikroskopom pomocou tenkej ihly. Postup s použitím pasty bol totožný ako u sieťotlači, čiže sa pasta 24 hodín pred použitím vytiahla z chladiaceho boxu a pred použitím sa musela dôkladne premiešať, kvôli homogenite a správnej teploty, ihlou s ochrannými rukavicami. Musela sa nanášať veľmi malá vrstva aby sa dosiahlo hladkého povrchu. Po nanesení jemných vrstiev platinovej pasty na elektródach sa postup so sušením a výpalom musel znovu opakovať. Vysušené vzorky pripravené na výpal sú na obrázku 5.8. Vrstva elektród alebo hrúbka elektród sa odhadovala podľa použitej technológie nanášania pasty na substrát, približne 13 až 15 μm. Následné meranie vzoriek poukázalo, že sa defekty na elektródach minimalizovali.



Obrázok 5.8 Ukážka vysušených nanesených geometrických elektród

5.2 Postup pri meraní

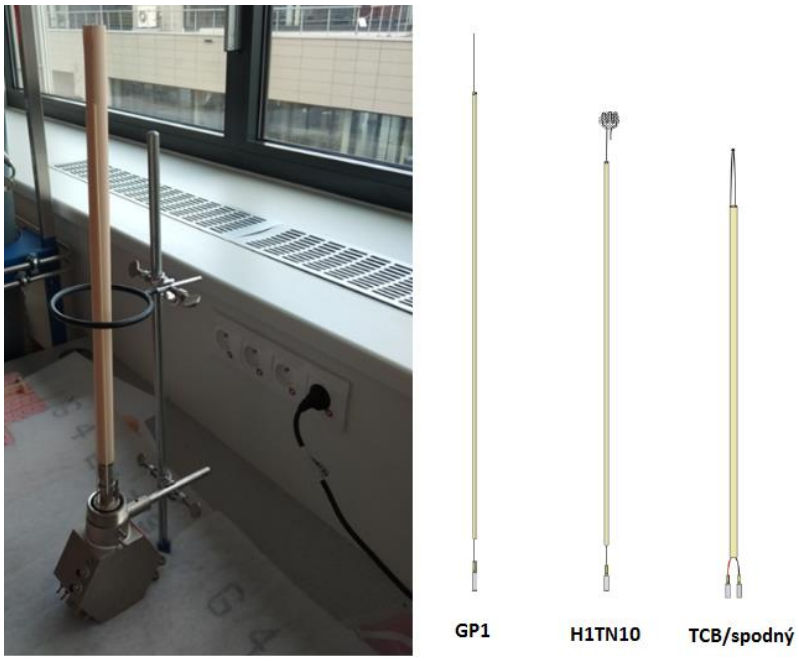
Začiatkom postupu merania bolo nájsť správne procedúry, ktoré by vyhovovali pri meraní vzoriek tak, aby sa zachytili impedančné príspevky vzoriek. Teda dôležitým parametrom bola frekvencia a impedancia. Keďže sa nevedelo aké veľké budú impedancie vzoriek používala sa pri prvých meraniach spolu so Solartron 1260 aj jeho rozšírená verzia Solartron 1296A, ktorý bol špecifický tým, že dokázal merať impedancie rádovo 10^{14} ohmov. Pri prvých meraniach neboli žiadne pozorovateľné impedančné príspevky, vďaka defektným elektródam, ktoré znemožnili meranie. Po eliminácií defektov sa zistili frekvenčné pásma, v ktorých vzorky vykazovali svoj charakter. Preto sa stanovila procedúra v programe Smart, ktorým sa ovládalo meranie, kde sa stanovilo frekvenčné pásmo od 1 MHz po 10 mHz, po desiatich bodov na dekádu, čiže osemdesiat bodov pre jedno meranie, striedavé napätie sa zvolilo 50 mV a 100 mV, aby sa zistila akosť odozvy systému po priložení rôznych hodnôt potenciálu. Po zhotovení korektnejších geometrií elektród a zistenej procedúre, ktorá platila pre každú vzorku, v programe Smart, sa začali merať vodivosti keramických materiálov za vysokých teplôt. Pri meraní bol použitý impedančný spektrometer Solartron 1260, s ktorým sa vzorky mohli merať s rôznymi spôsobmi. Na základe vykonaných meraní rôznymi metódami a ich výsledkov, bolo zvolené základné pripojenie na meranie impedancie v obvode ako je znázornené na obrázku 5.9.



Obrázok 5.9 Zapojenie impedančného spektrometra pre meranie impedancie [21]

Podľa obrázku bol systém budený napätím, generátorom, z ktorého sa dostávala prúdová odozva systému, teda vzťah pomeru napätia k prúdu. V ProboState bol režim s jednou atmosférou, takže sa meranie mohlo prevádzať pomocou 2 – bodovej impedančnej spektroskopie a meranie vodivosti na vzorke v tvare disku. Pomocou stojanu sa prichytila základňa ProboStatu, kedy bolo možné elektrický zapojiť všeobecné vodiče a termočlánok na priechodky, situácia je zobrazená na obrázku 5.10. Termočlánok, typu S, sa zapojil do vnútornej časti základne na priechodky 1 P a 2 N, kde čierna charakterizovala pozitívnu polaritu termočlánku a červená negatívnu polaritu

termočlánku. Po pripojení termočlánku na priechodky sa upevnila a utesnila vnútorná trubica ProboStatu, viz obrázok 5.10 vľavo. Na vonkajšej časti základne, na priechodke 8 G sa upevnil platinový vodič, ktorého signál prichádzal z výstupných BNC konektorov, z impedančného spektrometra resp. z prúdového konektoru a nízko – napäťového konektoru. Na vonkajšej časti základne, na priechodu 13 G sa umiestnil tiež platinový vodič, ktorého signál, taktiež prichádzal z impedančného spektrometra, ale z výstupných BNC konektorov, vysoko – napäťového a výstupného generátoru. Tieto dva vodiče boli priložené na vrchu, kde sa nachádzala vzorka umiestnená na keramickom disku s otvorom na meranie teploty zo spodnej strany, vďaka vnútornému spodnému termočlánku TCB. Teda platinové vodiče boli umiestnené na platinové elektródy, pričom bola polarita nezávislá ako sa prichytia na vzorke s elektródami, pretože by sa namerali rovnaké hodnoty. Po prichytení vodičov na elektródach vzorky, sa táto situácia upevnila 3 – pružinovým systémom. Vodičmi na priechodkách boli známe pod kódmi H1TN10 a GP1, ktoré sú zobrazené vpravo na obrázku 5.10 .



Obrázok 5.10 Elektrické pripájanie vodičov a termočlánku v ProboState [13]

Vonkajšie zapojené elektrické priechodky boli prepojené s BNC kontaktmi, ktoré sa nachádzali na kryte ProboStatu. Teda takto sa dosiahlo zapojenie od vzorky po impedančný spektrometer pomocou vhodnej, zvolenej metódy. Podľa schémy základného pripojenia na meranie impedancie v obvode bolo nutné prispôsobiť podmienky ProboStatu voči impedančnému spektrometru v podobe ochranných prepínačov, ktoré sa nachádzali na kostre ProboStatu. Kde boli prepojené všetky štyri ochranné vodiče, ochranná elektróda vysokého napätia 14 G a prúdu 16 G, a ochranné elektródy nízkeho napätia 7 G, a prúdu 5 G. Týmto prepojením pomocou ochranného prepínača č.1, ktorý musel byť v spodnej polohe, sa dosiahlo prúdovej spätnej slučky, práve pre impedančný spektrometer. Ochranný prepínač č.2 v spodnej polohe prepojil kostru ProboStatu so 16 G, čo zapríčinilo tienenie a ochranu medzi vodičmi. Takéto polohy ochranných prepínačov sa nachádzajú vľavo na obrázku 5.11. Prepojenie medzi

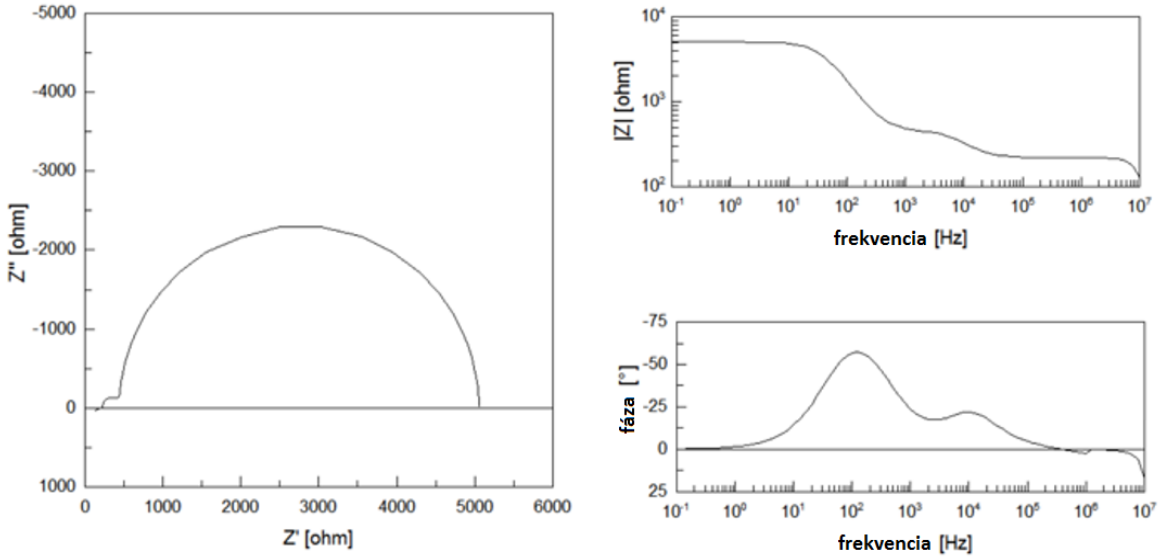
ProboStatom a Solartronom 1260 bolo pomocou BNC káblami, ktorých dĺžka bola 2,5 m. Po elektrickom zapojení ProboStatu nastal jeho presun zo stojana, kde sa pripájali vodiče a vnútorný termočlánok, do regulovateľnej pece, kde sa ukotvil v stojane, a do určitej výšky zasunul do pece. Umiestnenie ProboStatu v regulovateľnej peci sa nachádza vpravo na obrázku 5.11.

Obrázok 5.11 Kompatibilné polohy ochranných prepínačov s impedančným spektrometrom

Spodný vnútorný termočlánok posielal informácie do regulovateľnej pece pomocou zásuvky s označením TCB/TCI. Teda hodnota, ktorú ukazovala regulovateľná pec, bola práve teplota v okolí termočlánku. Keďže bol termočlánok pod meranou vzorkou, priradila sa hodnota teploty na vzorke, ktorú snímal termočlánok. Hodnoty teploty sa regulovali, nastavovali, o 50 °C viac od pôvodnej teploty až po maximálnu hodnotu teploty 850 °C. Počiatočné teploty na vzorkách sa nastavili pri každej vzorke rozdielne. Regulovanie teploty resp. ovládanie regulovanej pece bolo zabezpečené programom iTools, kde stačilo držať tlačidlo pre zvýšenie alebo naopak, pre zníženie teploty. Pri každej teplote sa pustila procedúra v programe Smart, kedy program dodal, impedančnému spektrometru, podnet na spustenie merania impedancie vzorky pri jednotlivej teplote. Hodnoty z meraní sa ukladali vo vytvorenom priečinku v programe Smart, kde sa vytvárali dva súbory pri každej spustenej procedúre. Jeden typ zo súborov bol Probe Document, ktorý slúžil programu ZView 2, a tým druhým bol Excel súbor s údajmi: čas, frekvencia, absolútna hodnota impedancie, absolútna hodnota admitancie, fázový posun a poradie merania. V programe ZView 2 sa namerané hodnoty uložené v Probe Document, ktoré keď sa vybrali z ponuky, vykreslili do komplexnej roviny a do fázovo – frekvenčného a fázovo – frekvenčného grafu Pohybom kolieskom na myši sa menila frekvencia, ktorá sa ukázala v každom grafe súčasne, takže pri konkrétnej frekvencii sa nielenže videla poloha frekvencie, v podobe bodu, ale aj hodnoty posunu fáze, absolútnej impedancie, a samotné zložky impedancie. Z podôb grafov sa modeloval EO, kde sa museli hodnoty navrhnutých súčiastok zhodovať vo všetkých grafov.

5.3 Testovacie meranie na kontaktnom poli

Meranie bolo uskutočnené pomocou impedančného spektrometra Solartron 1260 bez ProboStatu. Meranie prebehlo za účelom zoznámenia sa s programom a taktiež pre otestovanie impedančného spektrometra. Z výstupných BNC konektorov, zo spektrometra, sa pomocou BNC káblami pripojili na kontaktné pole, resp. krokodílmi na vývody súčiastok. Zapojenie obvodu na kontaktnom poli, bolo R – RC – RC. Procedúra v programe Smart bola nastavená: striedavé napätie o hodnote 10 mV, frekvenčné pásmo od 10 MHz do 0,1 Hz a desať bodov na dekádu. Prepojenie počítačového zariadenia so spektrometrom bolo pomocou USB portov. Na základe výsledného merania systému sa mal vytvoriť EO. Namerané dáta sa ukladali do priečinka, ktorý sa vytvoril programom Smart, kde bolo možné vybrať si cieľové miesto uloženia. Vytvorený priečinok obsahoval súbor Probe Document, ktorý sa v programe ZView 2 mohol otvoriť, za účelom vykreslenia nameraných dát v grafoch. Pomocou funkcií, ktorý program ponúkal sa namerané dáta zobrazili v Nyquistovom a Bodeho diagrame, ktoré sú zobrazené na obrázku 5.12. Program taktiež umožňoval odčítavanie hodnôt ako je frekvencia, reálna a imaginárna časť impedancie, absolútna hodnota impedancie a fázový posun impedancie systému pri aktuálnej hodnote frekvencie. Pomocou koliečka na myši sa menila frekvencia, teda bol umožnený pohyb po grafoch súčasne. Tento pohyb v grafoch a následným odčítaním hodnôt, sa mohli vypočítať pasívne prvky systému ako sú odpory, a kondenzátory podľa modifikovaných vzťahov z kapitoly 3. Frekvenčné pásmo bolo teda od 10 MHz po 0,1 Hz. Hodnoty nad 1 MHz vykazovali parazitné vplyvy v podobe indukčnosti s odporom, ktoré sa vyskytovali v BNC kábloch. Indukčnosť rástla s frekvenciou, preto boli hodnoty nad 1 MHz nepoužiteľné. Táto parazitná vlastnosť mohla byť pozorovaná pri každom meraní.



Obrázok 5.12 Znázornený obvod v diagramoch podľa zapojenia Rs – R1C1 – R2C2

Vľavo na obrázku 5.12 boli namerané dáta zobrazené v komplexnej rovine, kde bolo možné pozorovať sériový odpor R_s od počiatku k prvému polkruhu, tak sa zistila podľa reálnej časti impedancie jeho hodnota. Polkruh tvorili príspevky odporu a kondenzátoru, keďže odpor mal čisto reálnu časť, a kondenzátor čisto imaginárnu časť impedancie. Prvý menší polkruh resp. odpor z prvej kombinácie R_1C_1 sa tiež zistil odčítaním hodnoty

z reálnej časti impedancie a tak isto aj odpor z druhej kombinácie R_2C_2. Vpravo boli namerané dáta zobrazené v modulovo a fázovo – frekvenčnom grafe. Výpočet kondenzátora z prvej kombinácie R_1C_1 bolo pomocou odčítania z modulovo – frekvenčného grafu, kde sa frekvencia umiestnila vpravo na inflexný bod, kde bola odčítaná hodnota frekvencie a hodnota imaginárnej časti, obdobne bol zistený kondenzátor z druhej kombinácie R_2C_2. Z nameraných odčítaných hodnôt boli odpory systému dané:

$$R_s = Z' = 220\ \Omega \tag{30}$$

$$R_1 = Z' = 220\ \Omega \tag{31}$$

$$R_2 = Z' = 4600\ \Omega \tag{32}$$

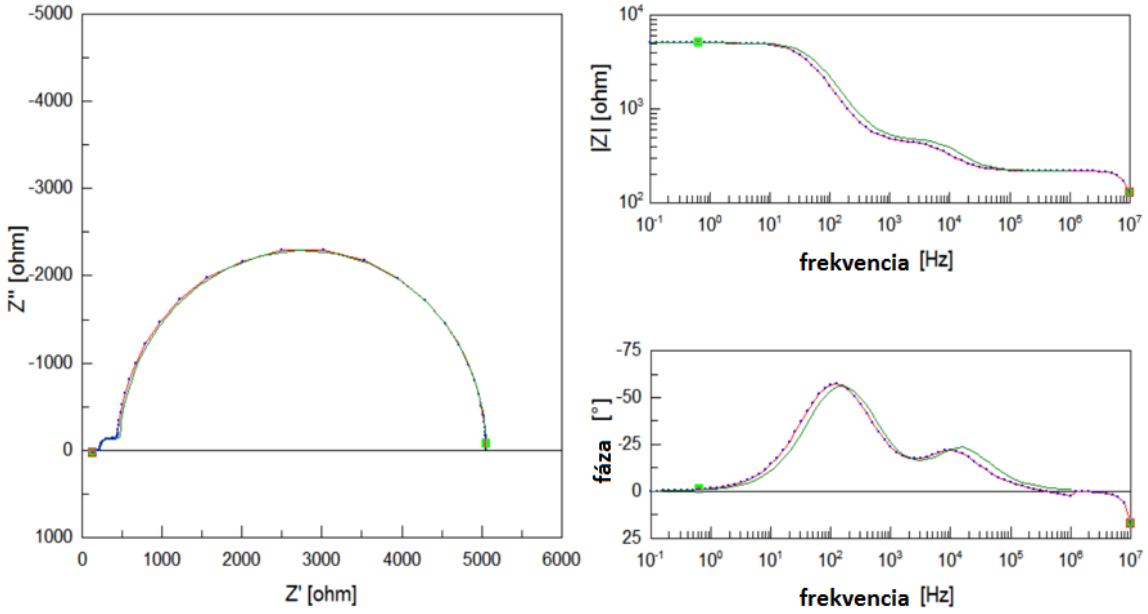
Frekvencia odčítaná z inflexného bodu pre kondenzátor z prvej kombinácie R_1C_1 bola 31622,8 Hz a imaginárna časť impedancie bola - 55,715 Ω, použitím vzorca 1.4.5 z kapitoly 3 bola vypočítaná prvá kapacita:

$$Z_{C_1} = -j55{,}715\ \Omega = C_1 = \frac{1}{j \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot Z_{C_1}} = 90{,}33\ nF \tag{33}$$

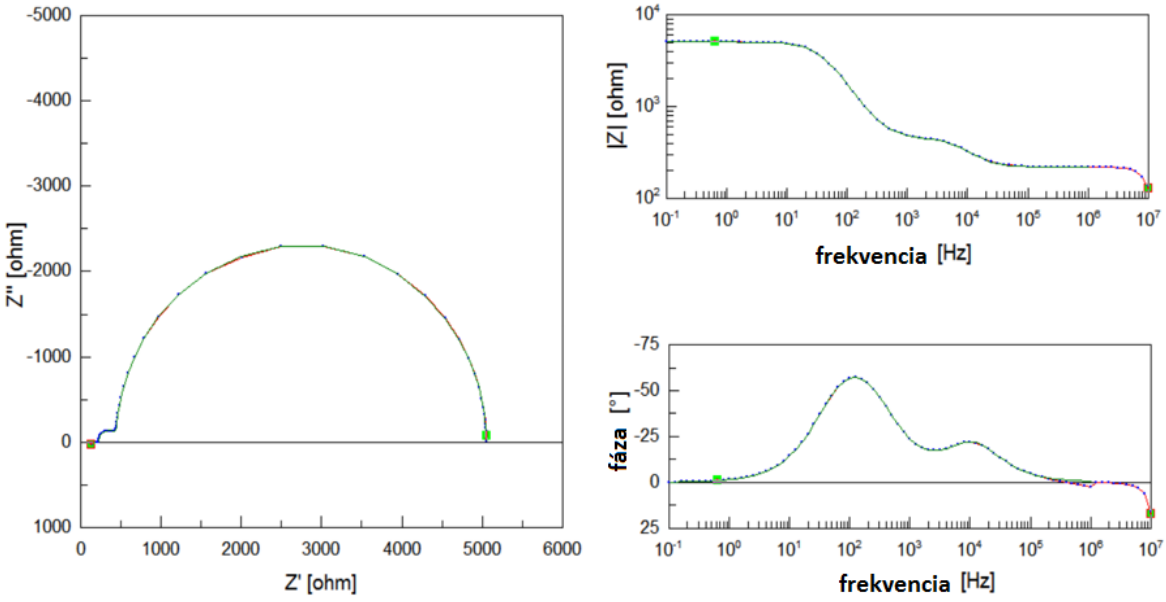
Frekvencia odčítaná pre kapacitu z druhej kombinácie R_2C_2 bola 794,3282 Hz a imaginárna časť impedancie bola - 230,55 Ω

$$Z_{C_2} = -j230{,}55\ \Omega = C_2 = \frac{1}{j \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot Z_{C_2}} = 0{,}87\ \mu F \tag{34}$$

Vypočítané hodnoty neboli skutočné a program ponúkal aproximáciu nameraných bodov s vypočítanými bodmi a tak dopočítal hodnoty s dokonalou presnosťou tak, aby bola dokonalá zhoda vo všetkých grafoch, a vypočítal prípadnú odchýlku vypočítanej hodnoty od skutočnej hodnoty. Následné obrázky vystihujú situáciu, kedy program s presnosťou pomocou aproximácie dopočítal skutočné hodnoty prvkov. prvý graf je z vypočítaných hodnôt a druhý po aproximácií. Na obrázku 5.13 bol navrhnutý EO s vypočítanými hodnotami a na obrázku 5.14 boli vypočítané hodnoty aproximované.



Obrázok 5.13 Grafické znázornenie preloženie EO s vypočítanými hodnotami prvkov



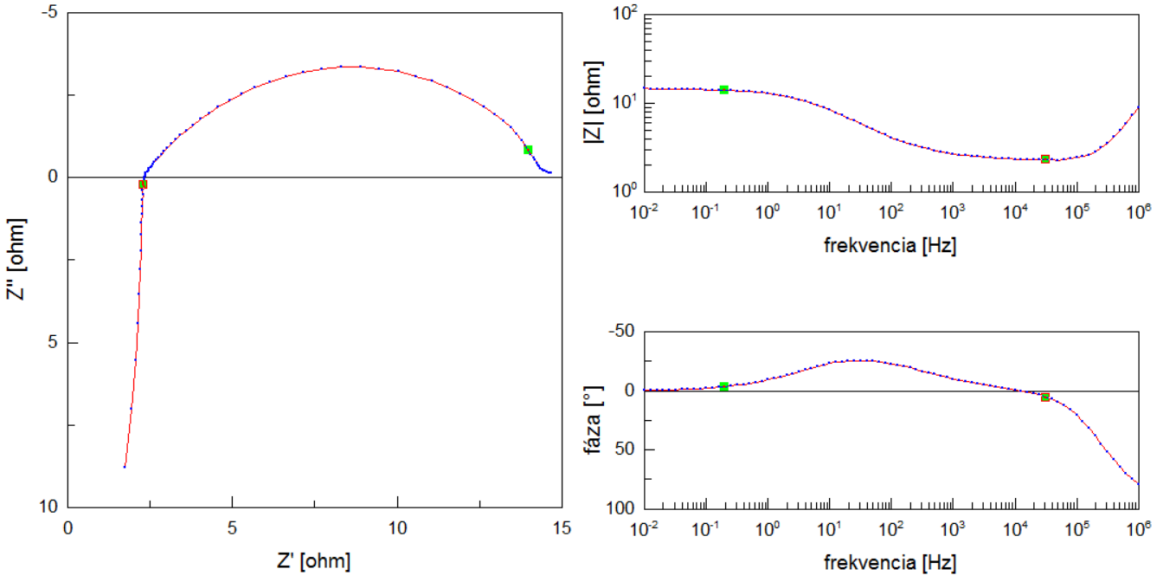
Obrázok 5.14 Grafické znázornenie preloženia EO s aproximovanými hodnotami prvkov

5.4 Vyhodnotenie vzoriek

5.4.1 Vyhodnotenie 1. vzorky

Z kapitoly 5.1.1 sa pomenovali vzorky podľa návrhov elektród. Pri vyhodnotení 1. vzorky sa prišlo na pár faktov, ktoré sú v tejto časti uvedené. Pri meraní sa použili dve hodnoty striedavého napätia. Prvá hodnota amplitúdy napätia bola 50 mV a druhá hodnota

amplitúdy bola 100 mV. Tieto hodnoty sa použili pre zistenie akosti odozvy systému. Teplotné pásmo pri amplitúde napätia 50 mV bolo od 450 do 850 °C, kde sa hodnota zvyšovala o 50 °C okrem výnimky, kde namiesto 550 °C bolo 547 °C. Pri amplitúde napätia 100 mV bolo teplotné pásmo identické ako pri hodnote amplitúdy napätia 50 mV, len sa začínala teplota od 400 °C. Frekvenčné pásmo sa pohybovalo od 1 MHz do 10 mHz, pre obe hodnoty amplitúd. Impedančné príspevky zŕn, hraníc zŕn a elektród, boli v grafoch viditeľné, ale nie natoľko aby sa mohli pripisovať konkrétnym príspevkom, pre obe amplitúdy v celom frekvenčnom pásme, do hodnoty teploty 650 °C. Od tejto teploty sa impedančné príspevky začali výrazne meniť. Pri frekvenciách približne od 50 mHz do 10 mHz, sa začali prejavovať, termickou disociáciou, viac rezistívne účinky, ktoré boli spôsobené vyčerpaním iónových kyslíkov. Vystavenie elektrickému poľu, sa ión kyslíka pohyboval vakanciami v smere polarizácie, až kým nenastalo jeho vyčerpanie vo vrstve náboja. Termickou disociáciou mohlo dôjsť taktiež k zvýšeniu rezistívneho charakteru vďaka zvýšenej koncentrácie kontaktov zrno -zrno.. Vodivosť v tejto vzorke rástla spolu s rastúcou teplotou, pretože termickou disociáciou sa zvyšovala koncentrácia voľných iónových kyslíkov spolu s vakanciami až do vyčerpania iónov vo vrstvách. Pri teplotách nad 500 °C sa začal prejavovať indukčný charakter, ktorý rástol s teplotou a zároveň s frekvenciou. To bolo zapríčinené vďaka indukčnej impedancie, kde jej hodnota rastie s frekvenciou. Tento poznatok bol prisúdený vodičmi, ktoré vykazujú parazitné vlastnosti vo forme indukčnosti a odporu, ktorý bol viditeľný taktiež pri vysokých frekvenciách. Impedančné spektrum bolo možné pozorovať pri rastúcej teplote, v menšom frekvenčnom spektre, kde sa frekvencia znižovala z vysokých hodnôt. Tento dej zodpovedal iónovej vodivosti. Pri každej hodnote teploty dochádzalo k blokujúcemu účinku hraníc zŕn, vďaka vyčerpaniu iónov vo vrstve priestorového náboja. Impedančné príspevky boli pri teplote vyššej ako 650 °C zoskupené, pretože sa vodivosť zŕn zvýšila natoľko, že ju impedančný spektrometer nestihol zaznamenať, pretože bolo nastavené frekvenčné spektrum od 1 MHz. V tom prípade sa pozorovali iba dve impedančné spektra zoskupené v jeden celok, kde bolo ťažšie určiť hodnoty prvkov. Pri teplote 800 °C a 850 °C boli impedančné spektra slabo rozlíšiteľné. Namerané a vyhodnotené dáta, pre túto vzorku, sa nachádzajú v elektronickej prílohe, s názvom Príloha A, ktorá obsahuje okrem vyhodnotených EO, aj namerané hodnoty, v ktorých sú prepočítané hodnoty impedancie na rezistivitu. Vytvorenie EO pre každú hodnotu teploty a amplitúdy bolo dosiahnuté empiricky, kde sa predpokladala akosť konštantného prvku 0,7. Vyhodnotenie každej vzorky bolo pomocou informácií a vzorcov, ktoré sú uvedené v kapitole 3. Keďže sa merala vodivosť vzorky, musel byť každý EO transformovaný so striedavého obvodu na jednosmerný, takže sa obvod upravil tak, že kapacity z Randlesových ciel boli odpojené a výsledná rezistencia bola súčtom sériových odporov. Výsledná rezistencia sa počítala tak, že sa brala do úvahy celková rezistencia, z pretransformovaného EO, obsah plochy elektród, ktoré mali menší obsah a dĺžka, ktorá bola rovná hrúbke substrátu. Takýto postup platil pri každej vyhodnotenej vzorke. Arrheniová závislosť 1. vzorky pri amplitúde 50 mV je zobrazená na obrázku 5.17 a pri amplitúde 100 mV je zobrazená na obrázku 5.18. Hodnoty k závislostiam sú v tabuľke 5.1. Podľa rovnice 23 boli vypočítané rezistivity a podľa rovnice 24 vodivosti, pre každé vzorky, ktoré sú uvedené v tabuľke pri konkrétnej vzorke. Pre znázornenie boli pre 1. vzorku vybrané namerané dáta, ktoré sú na obrázku 5.15, pri hodnote amplitúdy 50 mV a pri teplote 700 °C. K dátam bol určený ekvivalentný obvod, ktorý je znázornený na obrázku 5.16. Namerané dáta boli vyhodnotené v programe ZView 2.



Obrázok 5.15 Namerané dáta 1. vzorky pri teplote 700 °C a amplitúde 50 mV

Na obrázku 5.15 vľavo sa namerané hodnoty vykreslili do komplexnej roviny a vpravo do fázovo, frekvenčných grafov. Pre správne vyhodnotenie sa muselo frekvenčné pásmo orezať, pretože bolo meranie ovplyvnené impedanciou prívodných vodičov, ktoré vykazovali indukčný charakter. Bolo viditeľné jedno impedančné spektrum, ktorého priemer v komplexnej rovine bolo približne 12,5 Ω. Sériový odpor, ktorý bol viditeľný od počiatku k začiatku polkruhu mal hodnotu približne 2,5 Ω. Podľa Bodeho diagramu bol viditeľný kapacitný charakter a v komplexnej rovine bolo vidieť, že nešlo o ideálny kapacitný charakter. Preto boli pri vyhodnotení použité prvky s konštantnými fázami. Podľa frekvencie, kde bola maximálna fáza, bola odčítaná hodnota 31,62 Hz. Podľa frekvencie a imaginárnej zložky, ktorá mala hodnotu 2,54 Ω, bola vypočítaná hodnota kapacity. Ako skoro vo všetkých prípadoch sa použila za parameter *n* hodnota 0,7. Výpočet kapacity bol:

$$C_1 = \frac{1}{(\mathrm{j}2\pi f)^n \cdot Z_{CPE}} = \frac{1}{(2\pi \cdot 31{,}62)^{0{,}7} \cdot 2{,}54} = 9{,}69\ mF\,. \qquad (35)$$

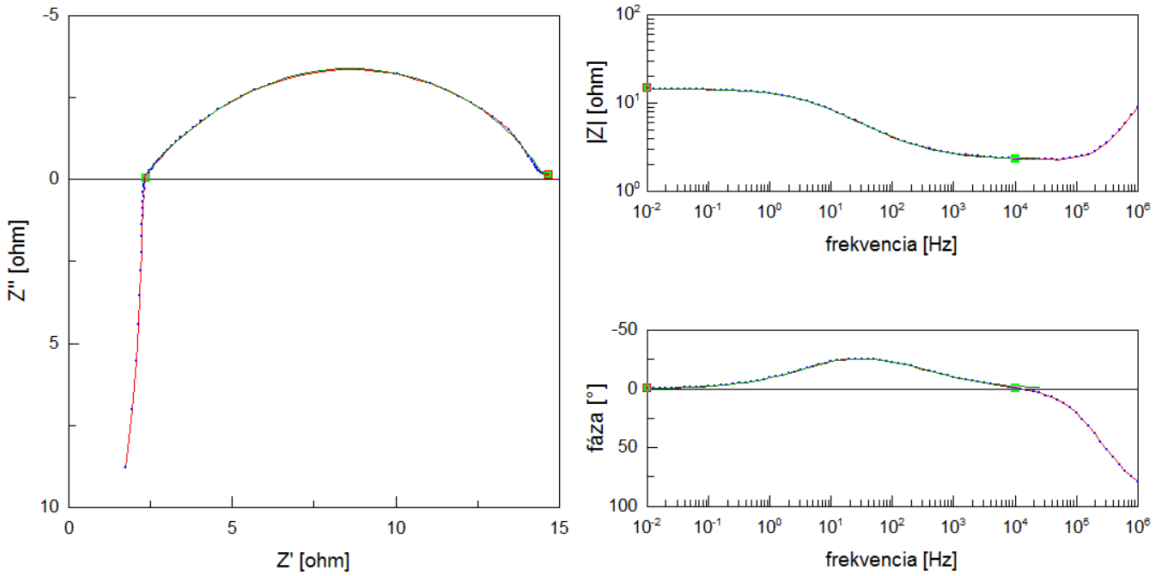
Hodnota sériového oporu bola teda:

$$R_S = Z' = 2{,}5\ \Omega\,, \qquad (36)$$

a hodnota odporu z priemeru kružnice v Nyquistovom diagrame:

$$R_1 = Z' = 12{,}5\ \Omega\,. \qquad (37)$$

Empiricky sa vypočítal ešte jeden impedančný príspevok, ktorý bol viditeľný z predchádzajúcich hodnôt teploty, pretože sa predpokladalo, že sa bude prelínať s tým viditeľným. Kde hodnoty odporu a prvku s konštantnou fázou, boli 0,264Ω, 2,14 mF s *n* rovným jednej. Takýmto spôsobom sa vypočítali všetky hodnoty prvkov pre 1. vzorku, pre všetky hodnoty teplôt a amplitúd.



Obrázok 5.16 Vyhodnotené dáta 1. vzorky pri teplote 700 °C a amplitúde 50 mV

Po aproximácií boli hodnoty prvkov nasledovné: $R_S = 2{,}473\ \Omega$, $R_1 = 12{,}72\ \Omega$, $C_1 = 5{,}22\ mF$ a $n = 0{,}667$.

Transformáciou sa dostal celkovými odpor systému, označovaný symbolom $R_{celk.}$:

$$R_{celk.} = R_S + R_1 + R_2 = 2{,}473 + 12{,}72 + 0{,}264 = 15{,}457\ \Omega \qquad (38)$$

Hodnoty pre tabuľku 5.1 boli vypočítané z hodnoty teploty 700 °C, elektród s menšou plochou S, 0,8x0,8 cm^2, hrúbky l keramiky 0,0275 cm a celkovej rezistencie $R_{celk.}$. Výpočet rezistivity 1. vzorky pri spomenutých parametrov bol nasledovný:

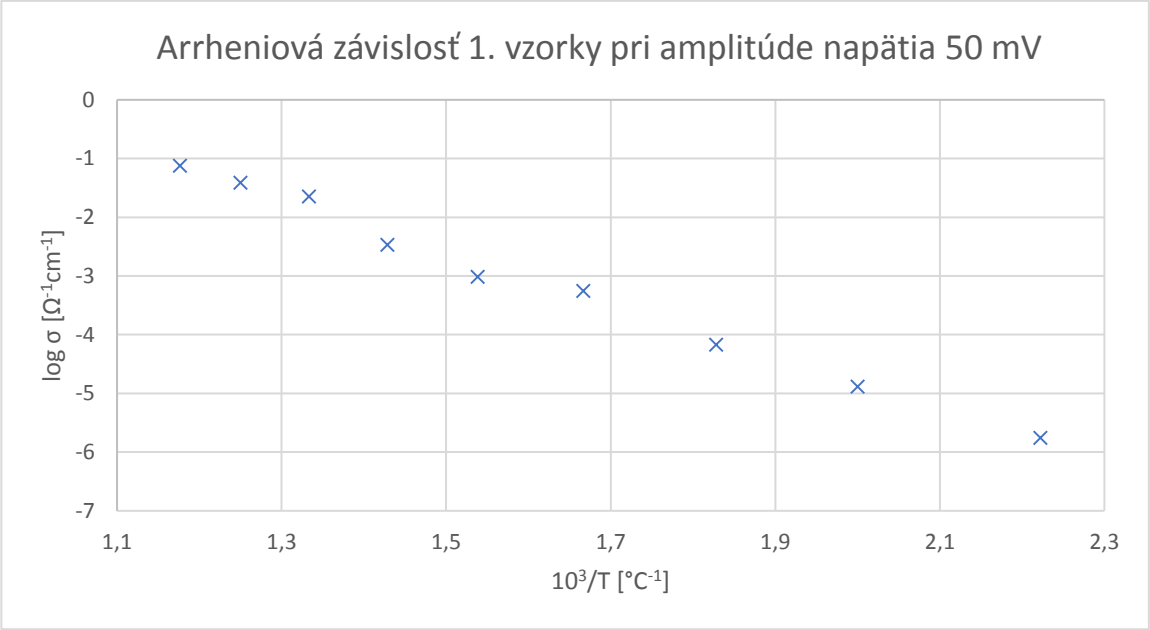
$$\rho = \frac{R_{celk.} \cdot S}{l} = \frac{15{,}475 \cdot 0{,}8 \cdot 0{,}8}{0{,}0275} = 359{,}72\ \Omega\text{cm}\,. \qquad (39)$$

Výpočet vodivosti 1. vzorky pri spomenutých parametrov bol:

$$\gamma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{359{,}72} = 2{,}78 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1} cm^1\,, \qquad (40)$$

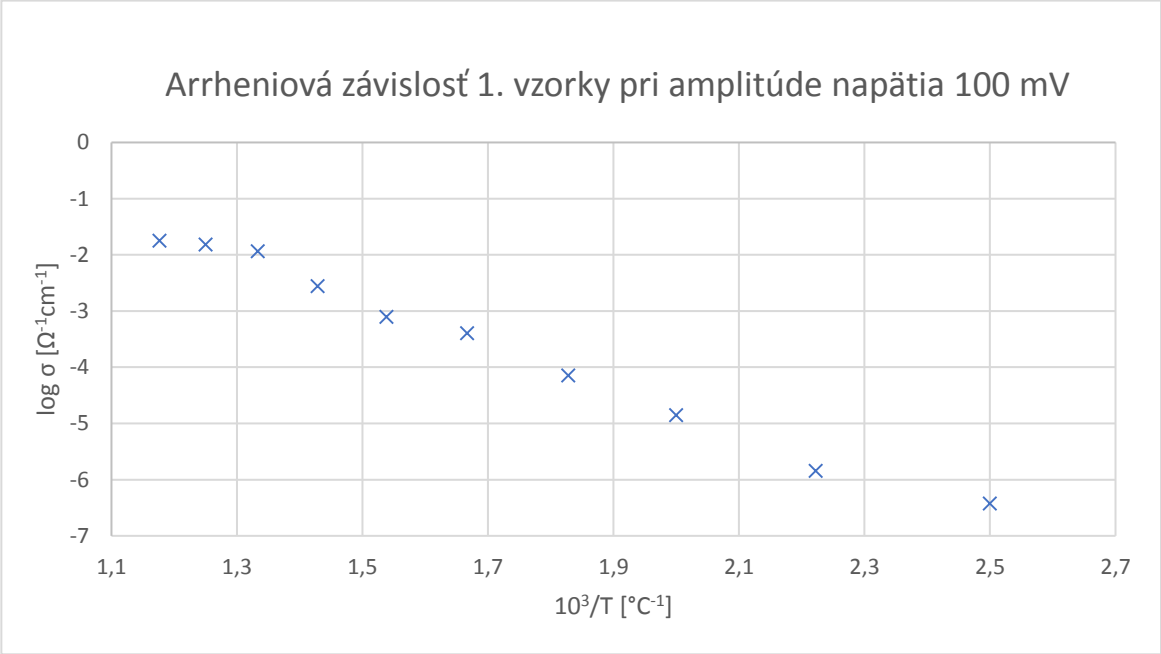
a prevrátená hodnota teploty:

$$\frac{1000}{700} = 1{,}428\,. \qquad (41)$$



Obrázok 5.17 Arrheniová závislosť 1. vzorky pri amplitúde napätia 50 mV

Z obrázka 5.17 vyplýval zlom v grafe pri hodnote teploty 650 °C. Bol sledovaný lineárny priebeh od nižších teplôt po teplotu 650 °C. Pri teplotách vyšších ako 650 °C sa priebeh líšil od lineárneho správania. Z obrázku 5.18 sa sledoval podobný dej ako pri obrázku 5.17. V oboch prípadoch bolo pozorované, že aktivačná energia pri nižších teplotách je vyššia ako vysokých teplotách. Tvrdenie vychádzalo z predpokladov, že pri vyššej teplote sa dodávalo systému väčšie množstvo kinetickej energie prostredníctvom tepla, čo malo za následok zníženie aktivačnej energie.



Obrázok 5.18 Arrheniová závislosť 1. vzorky pri amplitúde napätia 100 mV

Hodnoty k obrázku 5.17 a k obrázku 5.18 sú uvedené v tabuľke 5.1.

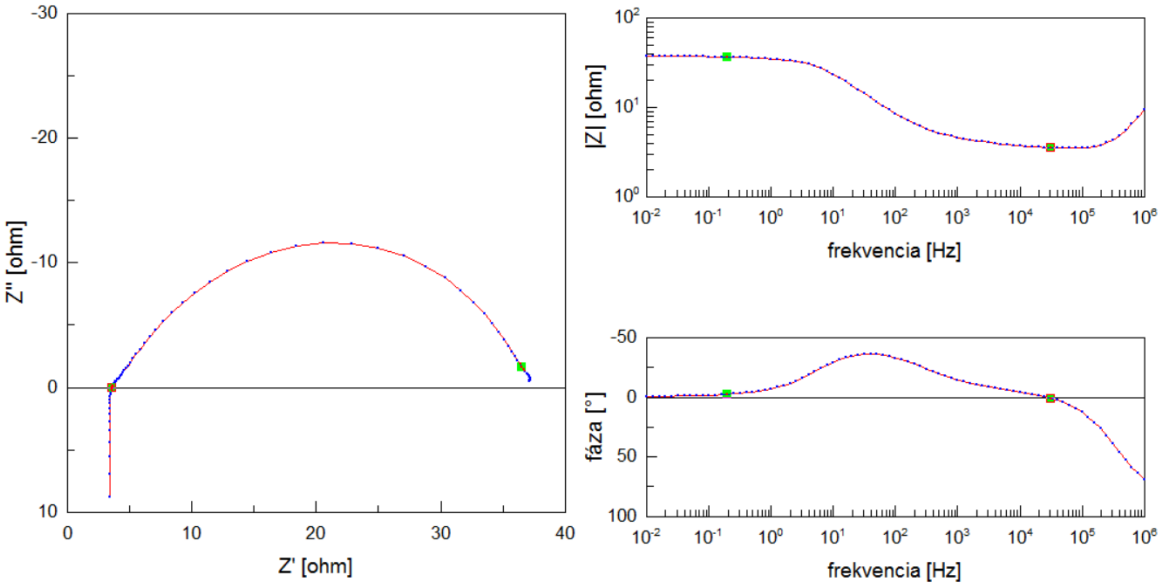
Tabuľka 5.1 Tabuľka vypočítaných hodnôt vodivosti pre 1. vzorku s amplitúdami napätia 50 mV a 100 mV

50 mV			100 mV		
$10^3/T$ [°C^{-1}]	ρ [Ωcm]	σ [Ω^{-1}cm^{-1}]	$10^3/T$ [°C^{-1}]	ρ [Ωcm]	σ [Ω^{-1}cm^{-1}]
-	-	-	2,5000	2670884,07	3,744E-07
2,2222	694321,11	1,440E-06	2,2222	699580,51	1,429E-06
2,0000	78557,35	1,273E-05	2,0000	70713,27	1,414E-05
1,8282	16112,73	6,206E-05	1,8282	14012,86	7,136E-05
1,6667	2494,14	4,009E-04	1,6667	2468,77	4,051E-04
1,5385	1278,60	7,821E-04	1,5385	1273,25	7,854E-04
1,4286	359,73	2,780E-03	1,4286	359,98	2,778E-03
1,3333	91,30	1,095E-02	1,3333	86,30	1,159E-02
1,2500	65,15	1,535E-02	1,2500	65,77	1,520E-02
1,1765	53,84	1,857E-02	1,1765	55,68	1,796E-02

5.4.2 Vyhodnotenie 2. vzorky

Z kapitoly 5.1.1 sa pomenovali taktiež vzorky podľa návrhov elektród. Pri vyhodnotení 2. vzorky sa prišlo na pár faktov, ktoré boli odlišné od 1. vzorky. Pri meraní sa použili opäť dve hodnoty striedavého napätia s rovnakými hodnotami ako boli pri 1, vzorke. Teplotné pásmo pri oboch amplitúdach bolo od 350 do 850 °C, kde sa hodnota zvyšovala o 50 °C. Frekvenčné pásmo sa pohybovalo od 1 MHz do 10 mHz, pre obe hodnoty amplitúd. Bolo zistené, že zmena amplitúdy napätia nie je úmerná impedancií. Tento fakt bol zapríčinený geometriou elektród, presnejšie sa vychádzalo zo vzorca vodivosti, kde pri menšej ploche bola vodivosť väčšia. Takže pri zvýšení amplitúdy klesá odpor a rastie prúd. Impedančné príspevky boli taktiež viditeľné ale nie natoľko aby sa určili konkrétnym dejom. Dalo sa iba predpokladať, ale nie presne určiť. Tak ako pri 1. vzorke, tak aj pri 2. vzorke sa zistila závislosť blokujúcich účinkov, v podobe vyčerpania kyslíkových iónov vo vrstve náboja, kde pri zvýšení teploty sa blokujúci účinok strácal. To bolo spôsobené termickou disociáciou, teda sa zvýšili koncentrácie kyslíkových iónov spolu s vakanciami. Od teploty 500 °C, tak ako pri 1. vzorke bola viditeľná parazitná indukčnosť vodičov, ktorá rástla spolu s teplotou a frekvenciou. Bolo dosiahnuté, že vodivosť rastie s teplotou, čo bolo viditeľné hlavne z Nyquistovho diagramu. Pri oboch amplitúdach, teda pri 50 mV a 100 mV, boli takmer totožné hodnoty vodivosti, čo bolo spôsobené geometriou elektród Bolo pozorované impedančné spektrum, kde pri rastúcej teplote, bolo zobrazované v menšom frekvenčnom spektre, kde sa frekvencia znižovala z vysokých hodnôt. Tento dej zodpovedal iónovej vodivosti ako bolo v prípade 1. vzorky. Bolo zistené, že pri každej hodnote teploty dochádzalo k blokujúcemu účinku hraníc zŕn, v podobe vyčerpaniu iónov vo vrstve priestorového náboja. Zistilo sa, že impedančné príspevky boli pri teplote vyššej ako 650 °C zoskupené a tak ako pri 1. vzorke, sa vodivosť zŕn zvýšila natoľko, že ju impedančný spektrometer nestihol zaznamenať, pretože bolo nastavené frekvenčné spektrum od 1 MHz, preto sa pozorovali iba dve impedančné spektra zoskupené v jeden celok. Z toho vyplývalo, že jeden z príspevkov

bol práve príspevok o iónovej vodivosti, tak ako sa udialo pri 1. vzorke. Preto bolo ťažšie zistiť hodnoty prvkov. Pri teplote 800 °C a 850 °C boli impedančné spektra slabo rozlíšiteľné. Namerané a vyhodnotené dáta sa nachádzajú v elektronickej prílohe, s názvom Príloha B, ktorá obsahuje okrem vyhodnotených EO, aj namerané hodnoty, v ktorých sú prepočítané hodnoty impedancie na rezistivitu. Znázornenie Arrheniovej závislosti 2. vzorky, pri amplitúde 50 mV sa nachádza na obrázku 5.21 a pri amplitúde 100 mV na obrázku 5.22. Pre znázornenie boli pre 2. vzorku vybrané namerané dáta, ktoré sú na obrázku 5.19, pri hodnote amplitúdy 50 mV a pri teplote 700 °C. K dátam bol určený ekvivalentný obvod, ktorý je znázornený na obrázku 5.20. Namerané dáta boli vyhodnotené taktiež v programe ZView 2.



Obrázok 5.19 Namerané dáta 2. vzorky pri teplote 700 °C a amplitúde 50 mV

Na obrázku 5.19 vľavo sa namerané hodnoty vykreslili do komplexnej roviny a vpravo do fázovo, frekvenčných grafov. Pre správne vyhodnotenie sa muselo frekvenčné pásmo opäť prispôsobiť, pretože bolo meranie ovplyvnené indukčnou impedanciou z prívodných vodičov. Bolo viditeľné znovu jedno impedančné spektrum, ktorého priemer v komplexnej rovine bolo približne 32,5 Ω. Sériový odpor, ktorý bol viditeľný od počiatku k začiatku polkruhu mal hodnotu približne 5 Ω. Podľa Bodeho diagramu bol viditeľný kapacitný charakter, kde bol viditeľný príznak dvoch kapacít, a v komplexnej rovine bolo vidieť, že nešlo o ideálny kapacitný charakter. Preto boli obdobne ako pri 1. vzorke, použité vyhodnocovacie prvky s konštantnými fázami. Podľa frekvencie, kde bola maximálna fáza, bola odčítaná hodnota 31,62 Hz. Podľa frekvencie a imaginárnej zložky, ktorá mala hodnotu 8,47 Ω, bola vypočítaná hodnota kapacity. Ako skoro vo všetkých prípadoch sa použila opäť za parameter *n* hodnota 0,7. Výpočet kapacity bol teda:

$$C_1 = \frac{1}{(\mathrm{j}2\pi f)^n \cdot Z_{CPE}} = \frac{1}{(\mathrm{j}2\pi \cdot 31{,}62)^{0{,}7} \cdot 8{,}47} = 2{,}91\ mF\,. \qquad (42)$$

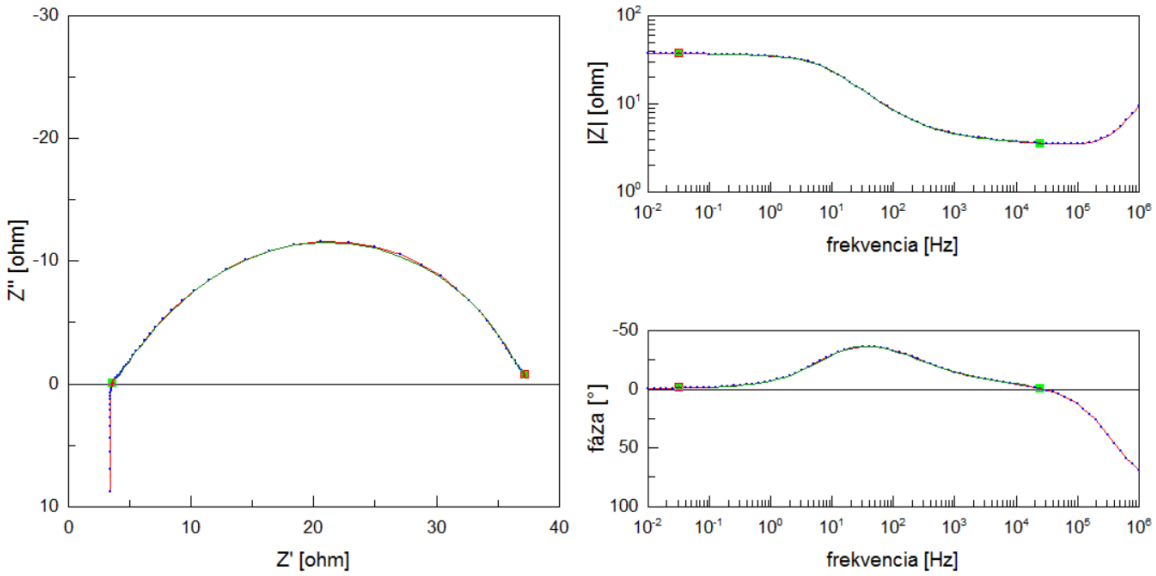
Hodnota sériového oporu bola teda:

$$R_S = Z' = 5\ \Omega\,, \tag{43}$$

a hodnota odporu z priemeru kružnice v Nyquistovom diagrame:

$$R_1 = Z' = 32{,}5\ \Omega\,. \tag{44}$$

Aj v tomto prípade ako pri 1. vzorke sa empiricky vypočítal ešte jeden impedančný príspevok, ktorý bol viditeľný z predchádzajúcich hodnôt teploty, pretože sa predpokladalo, že sa bude prelínať s tým viditeľným. Kde hodnoty odporu a prvku s konštantnou fázou, boli 9,795 Ω, 8,68 mF s n rovným 0,52. Takýmto spôsobom sa vypočítali všetky hodnoty prvkov pre 2. vzorku, pre všetky hodnoty teplôt a amplitúd.



Obrázok 5.20 Vyhodnotené dáta 2. vzorky pri teplote 700 °C a amplitúde 50 mV

Po aproximácií boli hodnoty prvkov nasledovné: $R_S = 3{,}484\ \Omega$, $R_1 = 24{,}24\ \Omega$, $C_1 = 1{,}35\ mF$ a $n = 0{,}8437$.

Transformáciou sa dostal celkovými odpor systému, označovaný symbolom $R_{celk.}$:

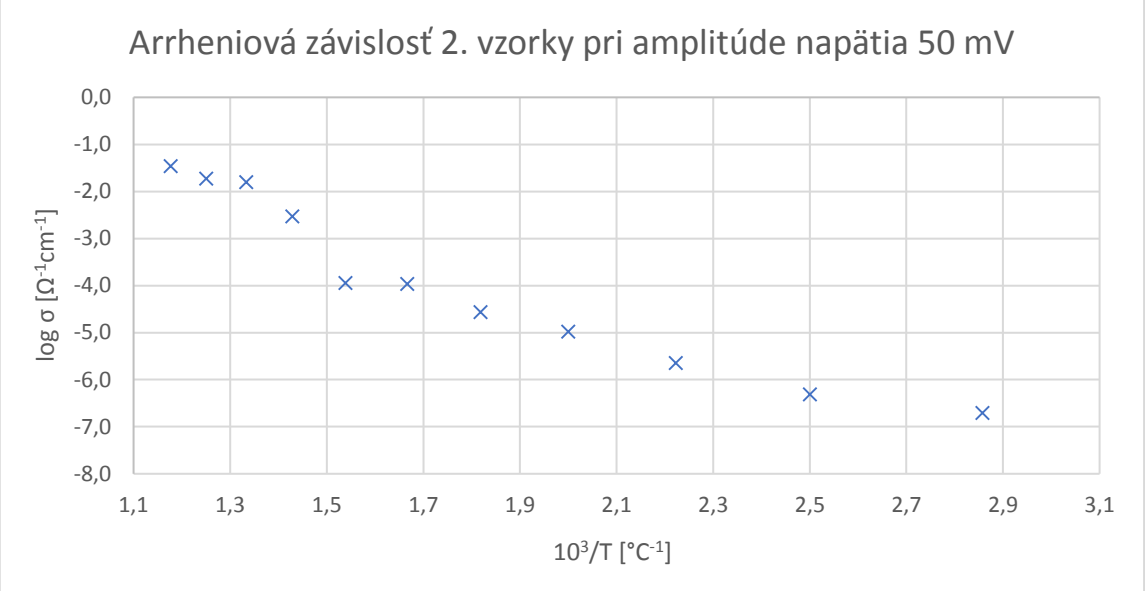
$$R_{celk.} = R_S + R_1 + R_2 = 3{,}484 + 24{,}24 + 9{,}795 = 37{,}52\ \Omega \tag{45}$$

Hodnoty pre tabuľku 5.2 boli vypočítané podobne ako pri 1. vzorke, z hodnoty teploty 700 °C, elektród s menšou plochou S, 0,5x0,5 cm^2, hrúbky l, 0,0275 cm a celkovej rezistencie $R_{celk.}$. Výpočet rezistivity 2. vzorky pri spomenutých parametrov bol teda nasledovný:

$$\rho = \frac{R_{celk.} \cdot S}{l} = \frac{37{,}52 \cdot 0{,}5 \cdot 0{,}5}{0{,}0275} = 339{,}09\ \Omega\mathrm{cm}\,. \tag{46}$$

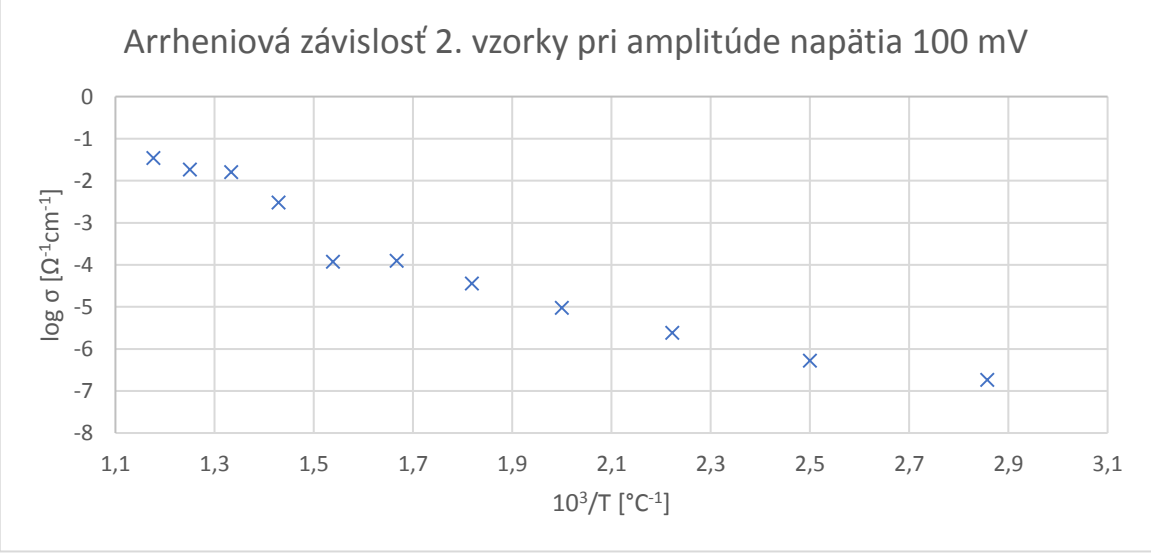
Výpočet vodivosti 2. vzorky pri spomenutých parametrov bol nasledovný:

$$\gamma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{341{,}09} = 2{,}952 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1} cm^{1}\ . \qquad (47)$$



Obrázok 5.21 Arrheniová závislosť 2. vzorky pri amplitúde napätia 50 mV

Z Arrheniovej závislosti 2. vzorky, pri amplitúde 50 mV, bolo takmer dosiahnuté lineárnej závislosti. Pri hodnote teploty 650 °C nastal dej, ktorý sa pripisoval chybou impedančného spektrometra. Taktiež ako pri 1. vzorke, tak aj pri 2. vzorke sa pozorovala vyššia aktivačná energia pri nižších hodnotách teploty.



Obrázok 5.22 Arrheniová závislosť 2. vzorky pri amplitúde napätia 100 mV

Hodnoty k obrázku 5.21 a k obrázku 5.22 sú uvedené v tabuľke 5.2.

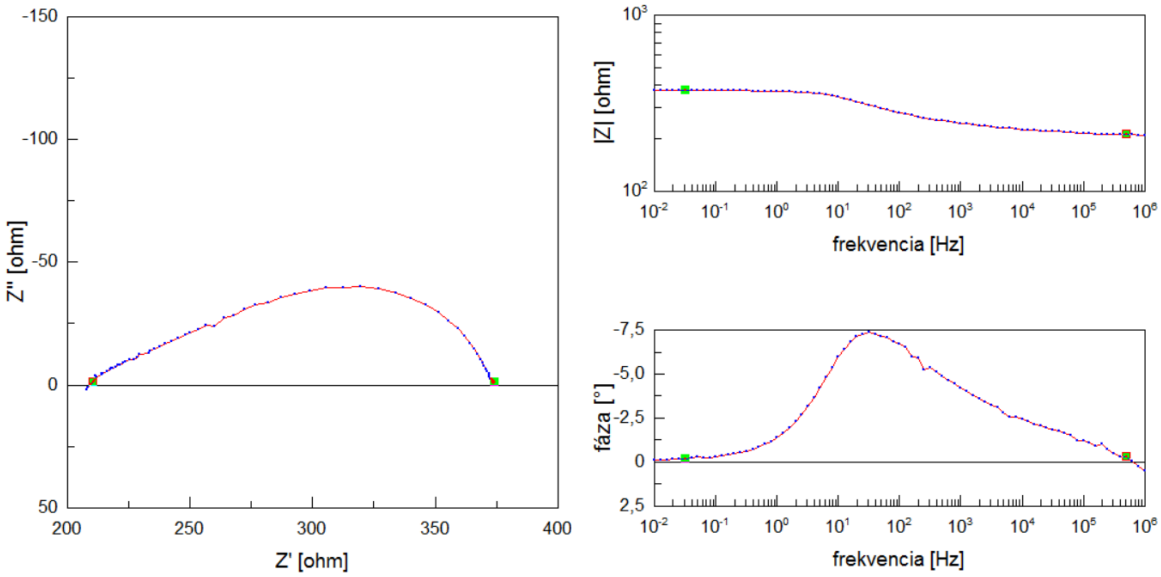
Tabuľka 5.2 Tabuľka vypočítaných hodnôt vodivosti pre 2. vzorku s amplitúdami napätia 50 mV a 100 mV

50 mV			100 mV		
$10^3/T$ [°C^{-1}]	ρ [Ωcm]	σ [Ω^{-1}cm^{-1}]	$10^3/T$ [°C^{-1}]	ρ [Ωcm]	σ [Ω^{-1}cm^{-1}]
2,857	5,05E+06	1,980E-07	2,857	5,43E+06	1,841E-07
2,500	2,03E+06	4,932E-07	2,500	1,89E+06	5,289E-07
2,222	4,39E+05	2,277E-06	2,222	4,10E+05	2,441E-06
2,000	9,53E+04	1,050E-05	2,000	1,05E+05	9,560E-06
1,818	3,63E+04	2,757E-05	1,818	2,77E+04	3,616E-05
1,667	9,23E+03	1,084E-04	1,667	7,97E+03	1,255E-04
1,538	8,81E+03	1,136E-04	1,538	8,41E+03	1,189E-04
1,429	3,39E+02	2,952E-03	1,429	3,29E+02	3,037E-03
1,333	6,28E+01	1,591E-02	1,333	6,25E+01	1,599E-02
1,250	5,29E+01	1,891E-02	1,250	5,37E+01	1,863E-02
1,176	2,87E+01	3,484E-02	1,176	2,88E+01	3,478E-02

5.4.3 Vyhodnotenie 3. vzorky

Názov bol pomenovaný podľa usporiadania elektród ako je uvedené v kapitole 5.1.1. Pri vyhodnotení 3. vzorky sa použili opäť dve hodnoty amplitúd napätia s rovnakými hodnotami ako pri ostatných vzorkách. Teplotné pásmo pri oboch amplitúdach bolo od 350 do 850 °C, kde sa hodnota zvyšovala o 50 °C. Vzhľadom k nepoužiteľným hodnotám impedancie, začalo vyhodnotenie 3. vzorky až od teploty 450 °C pre obe amplitúdy. Frekvenčné pásmo sa pohybovalo od 1 MHz do 10 mHz, pre obe hodnoty amplitúd. Bolo zistené ako pri 2. vzorke, že zmena amplitúdy napätia nie je úmerná impedancií. Tento fakt bol zapríčinený geometriou elektród. Pri zvýšení amplitúdy klesá odpor a rastie prúd. Impedančné príspevky boli oproti 1. a 2. vzorke viditeľnejšie ale nie natoľko aby sa určili konkrétnym dejom. Dalo sa iba predpokladať, ale nie presne určiť. Tak ako pri 1. vzorke, tak aj pri 2. vzorke sa zistila závislosť blokujúcich účinkov, v podobe vyčerpania kyslíkových iónov vo vrstve náboja, kde pri zvýšení teploty sa blokujúci účinok strácal. To bolo spôsobené termickou disociáciou, teda sa zvýšili koncentrácie kyslíkových iónov spolu s vakanciami. Parazitná indukčnosť vodičov, ktorá rástla spolu s teplotou a frekvenciou iba mierne, bola oproti vzorkám veľmi malá. Bolo dosiahnuté, že vodivosť rastie s teplotou, čo bolo viditeľné hlavne z Nyquistovho diagramu. Pri oboch amplitúdach, teda pri 50 mV a 100 mV, boli takmer totožné hodnoty vodivosti, čo bolo spôsobené geometriou elektród zoskupené a tak ako pri 1. vzorke, sa vodivosť zŕn zvýšila natoľko, že ju impedančný spektrometer nestihol zaznamenať, pretože bolo nastavené frekvenčné spektrum od 1 MHz, preto sa pozorovali iba dve impedančné spektra zoskupené v jeden celok. Z toho vyplývalo, že jeden z príspevkov bol práve príspevok o iónovej vodivosti, tak ako sa udialo pri 1. vzorke. Preto bolo ťažšie zistiť hodnoty prvkov. Pri teplote 800 °C a 850 °C boli impedančné spektra slabo rozlíšiteľné. Namerané a vyhodnotené dáta sa nachádzajú v elektronickej prílohe, s názvom Príloha C, ktorá obsahuje okrem vyhodnotených EO, aj namerané hodnoty, v ktorých sú prepočítané

hodnoty impedancie na rezistivitu. Znázornenie Arrheniovej závislosti 3. vzorky, pri amplitúde 50 mV sa nachádza na obrázku 5.25 a pri amplitúde 100 mV na obrázku 5.26. Pre znázornenie boli pre 3. vzorku vybrané namerané dáta, ktoré sú na obrázku 5.23, pri hodnote amplitúdy 50 mV a pri teplote 700 °C. K dátam bol určený ekvivalentný obvod, ktorý je znázornený na obrázku 5.24.



Obrázok 5.23 Namerané dáta 3. vzorky pri teplote 700 °C a amplitúde 50 mV

Na obrázku 5.23 vľavo boli namerané hodnoty vykreslené do komplexnej roviny a vpravo do fázovo, frekvenčných grafov. V tomto prípade bolo patrične vidieť, že išlo o prelínané príspevky, kde u 1. a 2. vzorke nebolo vidieť. Meranie nevykazovalo veľkú indukčnú impedanciu prívodných vodičov ako v predchádzajúcich prípadoch, ktoré vykazovali veľký indukčný charakter. Boli teda viditeľné dve impedančné spektrá, ktoré sa prelínali, preto bol priemer pol kružnice braný ako súčet dvoch rezistencií, pol kružnica mala hodnotu s dvoma príspevkami približne 170 Ω. Pri dokončení väčšieho príspevku, dokreslenie pol kružnice, sa stanovil prvý odpor, s približnou hodnotou 100 Ω. Logicky sa určil druhý odpor, s hodnotou 70. Podľa Bodeho diagramu bola odčítaná frekvencia, pri ktorej bola najvyššia fáza, s hodnotou 31,62 Hz. Podľa frekvencie a imaginárnej zložky, ktorá mala hodnotu 39,58 Ω, bola vypočítaná hodnota kapacity, kde za parameter *n* bola zvolená hodnota 0,7. Výpočet kapacity bol:

$$C_1 = \frac{1}{(\mathrm{j}2\pi f)^n \cdot Z_{CPE}} = \frac{1}{(2\pi \cdot 31{,}62)^{0{,}7} \cdot 39{,}58} = 0{,}622\ mF\ . \qquad (48)$$

Hodnota sériového oporu bola stanovená:

$$R_S = Z' = 225\ \Omega\ , \qquad (49)$$

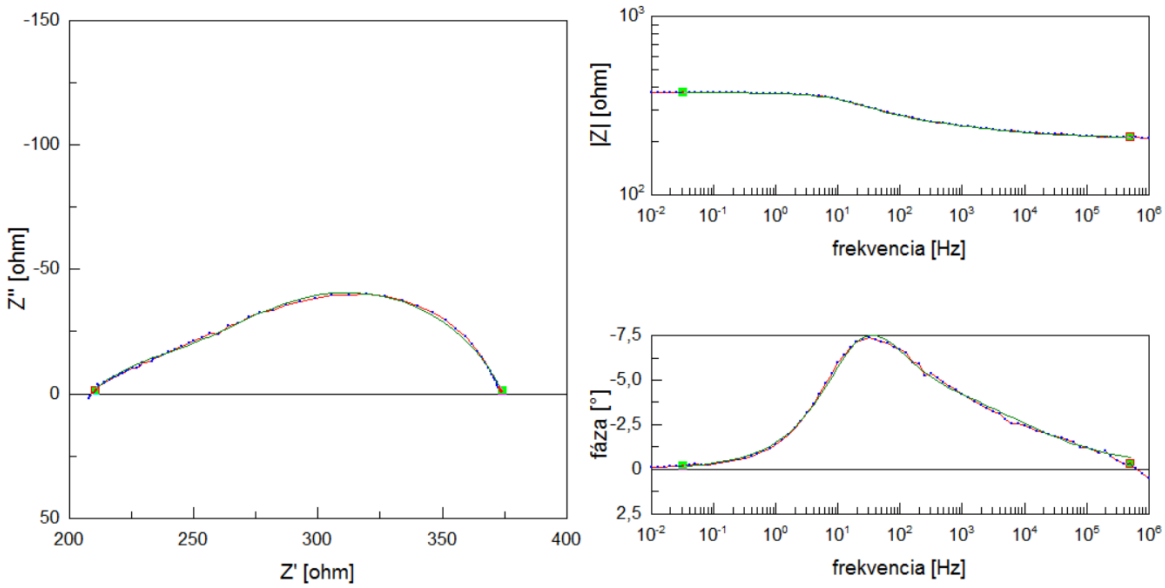
hodnota prvého odporu z priemeru kružnice v Nyquistovom diagrame:

$$R_1 = Z' = 100\ \Omega\ , \qquad (50)$$

a hodnota druhého odporu z priemeru kružnice v Nyquistovom diagrame:

$$R_2 = Z' = 70\ \Omega\,. \tag{51}$$

Pri určovaní druhej kapacity sa muselo postupovať empiricky, a teda, sa nastavila akosť prvku na hodnotu 0,7 a experimentálne sa počítalo s hodnotou akú mala prvá kapacita. Takýmto spôsobom sa vypočítali priebežne hodnoty prvkov pre 3. vzorku, pre všetky hodnoty teplôt a amplitúd.



Obrázok 5.24 Vyhodnotené dáta 3. vzorky pri teplote 700 °C a amplitúde 50 mV

Po aproximácií boli hodnoty prvkov nasledovné: $R_S = 208{,}5\ \Omega$, $R_1 = 91{,}39\ \Omega$, $C_1 = 0{,}228\ mF$ s $n = 0{,}784$, $R_1 = 76{,}01\ \Omega$ a $C_1 = 0{,}343\ mF$ s $n = 0{,}4436$.

Transformáciou sa dostal celkovými odpor systému, označovaný symbolom $R_{celk.}$:

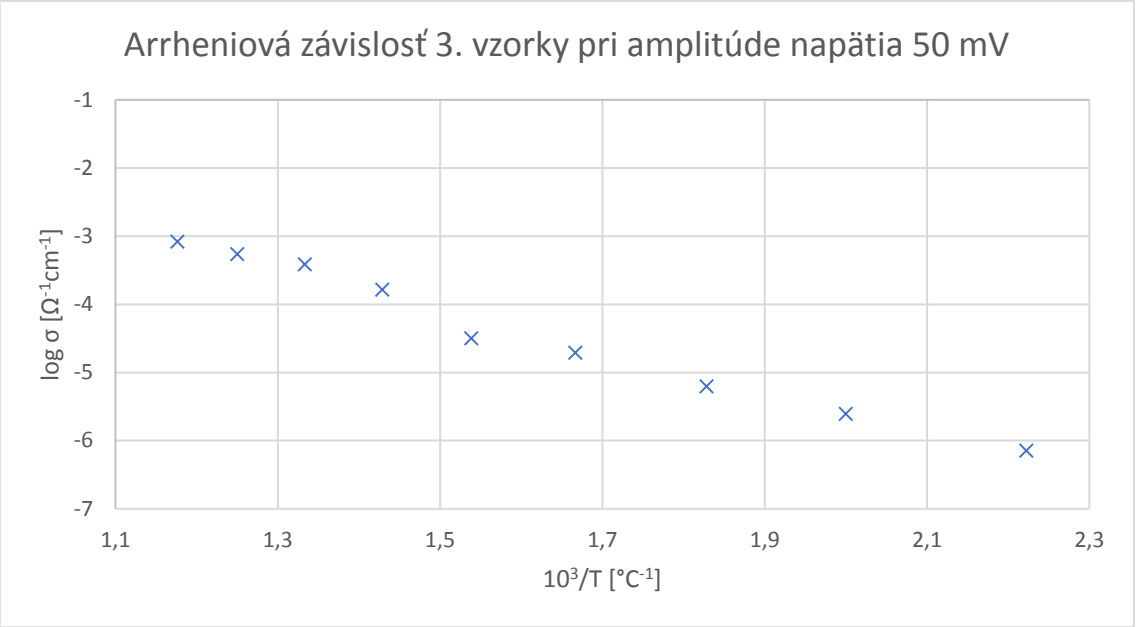
$$R_{celk.} = R_S + R_1 + R_2 = 208{,}5 + 91{,}39 + 76{,}01 = 375{,}9\ \Omega\,. \tag{38}$$

Hodnoty pre tabuľku 5.3 boli vypočítané z hodnoty teploty 700 °C, elektród s plochou S, 1x0,45 cm^2, hrúbky l keramiky 0,0275 cm a celkovej rezistencie $R_{celk.}$. Výpočet rezistivity 3. vzorky pri spomenutých parametrov bol nasledovný:

$$\rho = \frac{R_{celk.} \cdot S}{l} = \frac{375{,}9 \cdot 1 \cdot 0{,}45}{0{,}0275} = 6138{,}49\ \Omega\text{cm}\,. \tag{39}$$

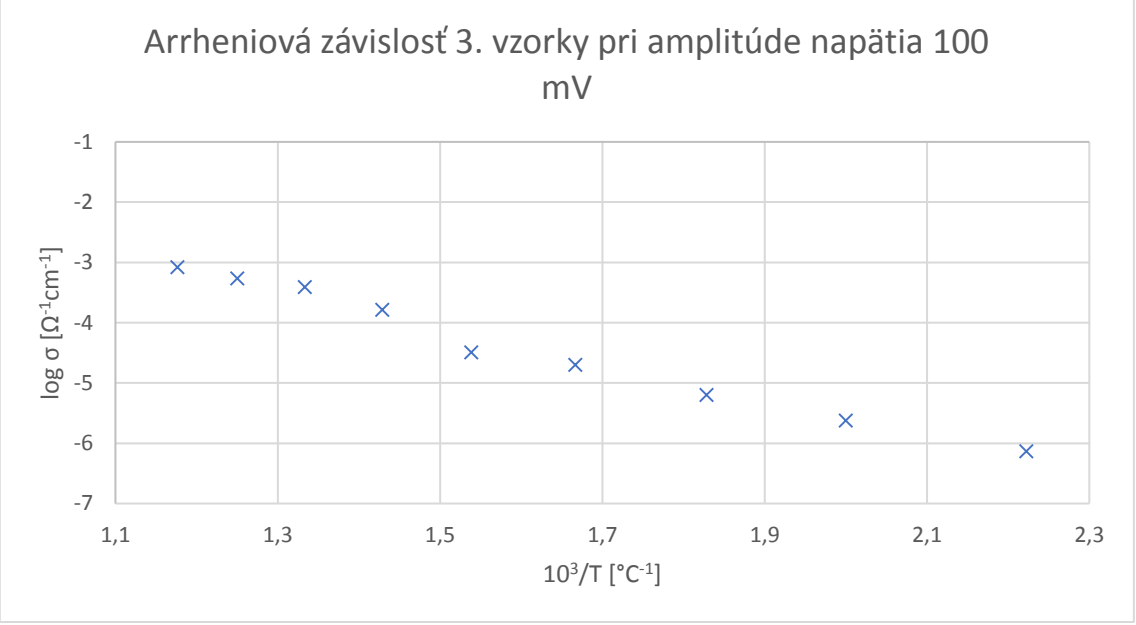
Výpočet vodivosti 3. vzorky pri spomenutých parametrov bol:

$$\gamma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{6138{,}49} = 1{,}629 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1} cm^1\,, \tag{40}$$



Obrázok 5.25 Arrheniová závislosť 3. vzorky pri amplitúde napätia 50 mV

Pri 3. vzorke bola vodivosť nižšia o dva rady v porovnaní s ostatnými, čo bolo prisudzované geometrií elektród a transportu prenosu nábojov cez hranice zŕn, teda bola zistená anizotropia materiálu.



Obrázok 5.26 Arrheniová závislosť 3. vzorky pri amplitúde napätia 100 mV

Hodnoty k obrázku 5.25 a k obrázku 5.26 sú uvedené v tabuľke 5.3.

Tabuľka 5.3 Tabuľka vypočítaných hodnôt vodivosti pre 2. vzorku s amplitúdami napätia 50 mV a 100 mV

50 mV			100 mV		
$10^3/T$ [°C^{-1}]	ρ [Ωcm]	σ [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]	$10^3/T$ [°C^{-1}]	ρ [Ωcm]	σ [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]
2,2222	1400023,64	7,143E-07	2,2222	1367247,27	7,314E-07
2,0000	405196,36	2,468E-06	2,0000	421609,09	2,372E-06
1,8282	159340,91	6,276E-06	1,8282	158349,27	6,315E-06
1,6667	51463,80	1,943E-05	1,6667	49943,45	2,002E-05
1,5385	31516,36	3,173E-05	1,5385	31110,71	3,214E-05
1,4286	6138,49	1,629E-04	1,4286	6105,44	1,638E-04
1,3333	2600,02	3,846E-04	1,3333	2580,38	3,875E-04
1,2500	1844,02	5,423E-04	1,2500	1842,87	5,426E-04
1,1765	1211,07	8,257E-04	1,1765	1205,05	8,298E-04

6 ZÁVER

Práca bola zameraná na meranie vodivosti keramických materiálov pri vysokých teplotách, kde bol použitý východiskový materiál oxid zirkoničitý stabilizovaný 8 % molu oxidu ytritého. Meranie bolo uskutočnené metódou impedančnej spektroskopie pomocou prístrojov ako boli ProboStat a impedančný spektrometer Solartron 1260. Pred meraním bolo nutné aplikovať elektródy na keramické materiály, čo bolo dosiahnuté sieťotlačou, známou metódou nanášania hrubovrstvých pást. Vďaka tenkej vrstve keramického materiálu sa musel prispôsobiť prítlak pri nanášaní, čo viedlo k pórovitým elektródam. Tento problém bol čiastočne vyriešený ručným nanášaním vodivej platinovej pasty. Pórovitosť sa predpokladala aj naďalej len o veľmi malých rozmerov. Predpokladalo sa, že pomocou optimalizovaných geometrií elektród, bude dosiahnutá separácia impedančných príspevkov. Separácia mala nastať pri rovnakých alebo menších hodnotách geometrickej kapacity ku kapacite zŕn, to bol však hrubý predpoklad, pretože sa v keramických materiálov skoro vo všetkých prípadoch vyskytoval prvok s konštantnou fázou. Preto sa považovali výpočty v kapitole 5.1.1 ako zbytočné. Meranie bolo aj napriek tomu priaznivé do istej miery. Meranie keramických materiálov s platinovými elektródami bolo merané pri dvoch amplitúdach napätia o hodnote 50 a 100 mV. Teplotné pásma 2. a 3. vzorky sa pohybovali od 350 do 850 °C a frekvenčné pásma od 1 MHz do 10 mHz. Teplotné pásmo pre 1. vzorku s amplitúdou 50 mV bolo od 450 do 850 ° a pre 100 mV od 400 do 850 °C, frekvenčné pásmo bolo ako pri 2. a 3. vzorke Pri vzorkách, ktorých návrh elektród bol kolmý proti sebe, sa zistil vzťah medzi napätím a geometrickými rozmermi elektród. Pri 1. a 2. vzorke boli plochy elektród kolmé proti sebe, kde sa brala vo výpočtoch aktívna plocha menšia, pretože sa predpokladala vyššia prúdová hustota alebo tiež vyššia Gaussová hustota, ako pri väčšej ploche. Zistila sa teda akosť odozvy systému pri kolmých elektródach. Zvýšením amplitúdy napätia, pri 2. vzorke, spolu s menšou plochou elektródy, vytvorilo nelineárnu závislosť medzi amplitúdou a impedanciou, čiže pri hodnote 100 mV, ak by sa veľkosť plochy znižovala, zvyšovala by sa jej merná vodivosť. Čím menšia by bola plocha elektródy pri hodnote amplitúdy 100 mV, tým väčšia by bola vodivosť, kde by sa zvyšovala úmerne pri zmenšovaní elektród. Pri 1. vzorke bola aktívna plocha oproti 2. vzorke väčšia, teda mala menšiu mernú vodivosť, vychádzalo sa z myšlienky, že práve zvyšovanie veľkosti geometrie elektród mal za následok zníženie vodivosti. Pri Arrheniových závislostiach 1. a 2. vzorky bola pozorovaná závislosť logaritmu vodivosti na teplote, kde pri oboch hodnotách amplitúdy sa vodivosť zvyšuje so zvyšujúcou sa teplotou. Pri hodnote 650 °C sa naozaj prejavil zlom v závislostiach pri oboch vzorkách. Impedančné príspevky boli pri 1. a 2. vzorky rozlíšiteľné do 650 °C, potom sa v komplexnej rovine hodnoty príspevkov prelínali. Separácia impedančných príspevkov nevyšla, pretože neboli nebola dosiahnutá optimalizácia geometrie elektród. Predpokladalo sa, že práve dlhé, úzke s malou medzerou, elektródy, budú riešením. Pre presnejšie meranie by bolo možné zvýšiť počet meraných bodov na dekádu spolu so zvýšením frekvenčného rozsahu, teda aspoň od 10 MHz do 10 mHz, pretože bolo myslené, že práve pri meraní od 1MHz bolo príliš toto číslo. Pretože sa pohybujú elektróny rýchlejšie ako ióny, ich vyčerpanie bolo s teplotou rýchlejšie, preto sa odhaduje, že pri 650 °, sú príspevky zoskupené bez príspevku zŕn, teda pozostávali iba z impedancie hraníc zŕn, spolu s impedanciou elektród. Impedancia elektród nebola viditeľná a predpokladá sa, že sa maskovala za ostatné príspevky a tým sa nemohli priradiť zistené hodnoty prvkov, konkrétnym dejom, teda sa nemohli ani určiť aktivačné energie zŕn a hraníc zŕn. Predpokladom, prečo

nemuselo dôjsť k separácií príspevkov mohlo byť ovplyvnenie pórovitými elektródami, ktoré vytvárali kapacitné účinky. Tento kapacitný účinok sa prisudzuje 2. vzorke, kde pri teplote 650 °C nastala situácie, kedy sa impedancia nezmenila od hodnoty 600 °C výrazne, ale len v podobe silno pôsobiacej fáze kapacity. Najvyšším predpokladom, prečo sa impedančné príspevky zoskupili je, že geometrická kapacita bola podstatne vyššia, kde aj súhlasí s teóriou, že pri vyššej hodnote geometrickej kapacity nebude možná separácia príspevkov. Bol pozorovaný blokujúci účinok v podobe vyčerpania kyslíkových iónov vo vrstve priestorového náboja. Tento účinok sa vďaka termickej disociácie stratil a od teploty 700 °C sa predpokladá, že rastie rezistencia v podobe kontaktov zrno – zrno. Od teploty 500 °C sa začali sledovať parazitné vlastnosti vodičov, ktoré rástli s teplotou a frekvenciou, preto bolo meranie silno ovplyvnené pri vysokých teplotách a frekvenciách. Pri 3. vzorke bol prenos náboja dosiahnutý elektródami v jednej rovine. V porovnaní s 1. a 2. vzorkou boli indukčné parazitné vlastnosti veľmi malé. Vyčerpanie kyslíkových iónov vo vrstve priestorového náboja bolo preukazné aj pri tejto vzorke. Vplyvom vyššej teploty od 700 °C bola, ako v predchádzajúcich prípadoch, zvýšená rezistencia pri nižších frekvenciách, čo sa dalo prisudzovať kontaktmi zrno – zrno. Vo všetkých meraniach sa preukázalo, že vodivosť rastie s teplotou. Vyčerpanie kyslíkových iónov vo vrstve náboja, ako blokujúci účinok, sa stráca s rastúcou teplotou. Závislosť vodivosti na vyššej amplitúde napätia pri menších plochách geometrie elektród. Čím menšie sú plochy, pri konštantnom vysokom napätí, tým vyššia vodivosť vykazuje keramika. Rozdiel medzi separáciou dosiahnutou umiestnením elektród v jednej rovine, oproti elektródam kolmé na seba, sa ukázalo, že práve elektródy v jednej rovine majú vyšší potenciál separovať impedančné príspevky, ale nižšiu vodivosť, oproti 1. a 2. vzorke je hodnota vodivosti až o dva rady nižšia. Tento fakt mohol byť zapríčinený faktorom geometrie, ktorý hovoril o pomere šírky elektródy k veľkosti šírky medzery medzi elektródami. Prenos náboja bol v tomto prípade iným smerom pri ktorom sa zistili iné hodnoty ako pri 1. a 2. vzorke, preto je keramický materiál považovaný za anizotropný. Pri teplotách vyšších ako 650 °C, pri frekvenciách približne od 50 do 10 mHz, sa vyskytovali vo všetkých prípadoch impedančné účinky, so slabšou fázou kapacít, čo sa prisudzovalo zvýšenej koncentrácií kontaktov zrno – zrno. Parazitné vlastnosti, v podobe indukčnosti, boli pri vzorkách s elektródami kolmými na seba omnoho väčšie ako pri vzorke s elektródami v jednej rovine. Termická disociácia spôsobila zvýšenie koncentrácie kyslíkového iónu s vakanciami a kvôli energií tepla bol umožnený prenos iónov vakanciami, až kým nenastalo ich vyčerpanie vo vrstve priestorového náboja. Impedančné príspevky boli namerané, kde bolo vidieť pri každej vzorke dve rezistencie, medzi ktorými bol rozdiel dva rady, čo koreluje zo skutočnosťou z teoretického úvodu. V impedančných grafoch boli viditeľné len dva príspevky a tretí nebol viditeľný, pretože bol maskovaný práve vo viditeľných dvoch impedančných príspevkov. Bolo teda odhadnuté, že sa práve jedná o elektródový príspevok, ktorý by mal byť špecifický svojou dvoj vrstvou kapacitou, ktorá bola od ostatných väčšia o niekoľko radov. Práve vďaka tejto kapacite bolo znemožnené separovanie príspevkov, pretože sa táto kapacita striedala s rezistenciami o rôznych hodnotách, a preto nebolo možné zistiť, ktoré hodnoty prvkov patria konkrétnym dejom v systéme. Táto kapacita mohla byť práve spôsobená pórovitosťou, čo by vysvetľovalo jej náhodne priraďovanie k rôznym rezistenciám pri rôznych teplotách. Tento problém by sa mohol vyriešiť tak, že by sa museli elektródy na substrát nanášať inou metódou, napr. naparovaním alebo magnetrónovým naprašovaním spolu s vhodnejšou geometriou elektród.

LITERATÚRA

[1] Keramický materiál. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2016 [cit. 2018-11-27]. Dostupné z: https://sk.wikipedia.org/wiki/Keramick%C3%BD_materi%C3%A1l

[2] Oxid zirkoničitý. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2018 [cit. 2018-11-27]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_zirkoni%C4%8Dit%C3%BD

[3] Yttria-stabilized zirconia. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2019 [cit. 2019-05-28]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Yttria-stabilized_zirconia

[4] Yttrium(III) oxide. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2017 [cit. 2019-05-28]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Yttrium(III)_oxide

[5] ZHANG, Chao, Chang-Jiu LI, Ga ZHANG, Xian-Jin NING, Cheng-Xin LI, Hanlin LIAO a Christain CODDET. Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia electrolyte. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 1-3. Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, PR China, Universit´e de Technologie de Belfort-Montb´eliard, Site de S´evenans, 90010 Belfort Cedex, France: Elsevier, 2007, **137**(1-3), s. 24-30 [cit. 2019-05-28]. DOI: 10.1016/j.mseb.2006.10.005. ISBN 0921-5107. ISSN 09215107. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510706005988

[6] GUO, X a R WASER. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria. *Progress in Materials Science* [online]. 2. University of Florida, P.O. Box 116400, Gainesville, FL 32611-6400, USA: Elsevier, 2006, **51**(2), s. 151-210 [cit. 2019-05-28]. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2005.07.001. ISBN 0079-6425. ISSN 00796425. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642505000332

[7] GERSTL, M., E. NAVICKAS, G. FRIEDBACHER, F. KUBEL, M. AHRENS a J. FLEIG. The separation of grain and grain boundary impedance in thin yttria stabilized zirconia (YSZ) layers. *Solid State Ionics* [online]. 1. Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9-164/EC, 1060 Vienna, Austria, Savanoriu 271, 50131 Kaunas, Lithuania: Elsevier, 2011, **185**(1), s. 32-41 [cit. 2019-05-28]. DOI: 10.1016/j.ssi.2011.01.008. ISBN 0167-2738. ISSN 01672738. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273811000221

[8] Elektrochemická impedanční spektroskopie. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2012 [cit. 2019-05-28]. Dostupné z: http://enpedie.cz/wiki/Elektrochemick%C3%A1_impedan%C4%8Dn%C3%AD_s

pektroskopie

[9] TATARKOVIČ, Michal, Martin KRONDAK a Gabriela BRONCOVÁ. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Application in Chemical Analysis. *Chemicke Listy*. 2012, **2012**(106), 1067-1074.

[10] Impedancia. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2018 [cit. 2019-05-28]. Dostupné z: https://sk.wikipedia.org/wiki/Impedancia

[11] Reaktancia. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2018 [cit. 2019-05-28]. Dostupné z: https://sk.wikipedia.org/wiki/Reaktancia

[12] BARSOUKOV, Evgenij a J. Ross MACDONALD. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications* [online]. 2nd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2005 [cit. 2019-05-28]. ISBN 04-716-4749-7. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0471716243

[13] *ProboStat™ Manual* [online]. Oslo, Norway: NORECS AS, 2018 [cit. 2019-05-28]. Dostupné z: http://www.norecs.com/index.php?page=Manuals

[14] *Solartron 1260A* [online]. US: AMETEK, 2017 [cit. 2019-05-28]. Dostupné z: https://www.ameteksi.com/-/media/ameteksi/download_links/documentations/supportcenter/solartonanalytical/user%20tests/solartron%20analytical%201260-dummy%20cell%20test-zplot.pdf?la=en

[15] Arrhenius equation. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2019 [cit. 2019-05-28]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Arrhenius_equation

[16] Merný elektrický odpor. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2018 [cit. 2019-05-28]. Dostupné z: https://sk.wikipedia.org/wiki/Mern%C3%BD_elektrick%C3%BD_odpor

[17] Merná elektrická vodivosť. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2015 [cit. 2019-05-28]. Dostupné z: https://sk.wikipedia.org/wiki/Mern%C3%A1_elektrick%C3%A1_vodivos%C5%A5

[18] *Safety Data Sheet* [online]. 404 Enterprise Dr. Lewis Center, OH 43035: Nexceris, LLC, 2014 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: https://fuelcellmaterials.com/wp-content/uploads/2015/12/SDS-001.YSZ-US.SDS_.pdf?fbclid=IwAR2uW0jTryC8oAEmkkqVo7GFlRjILrdJORmlyVaX3UKlooEdmalHWL78Sqc

[19] *CERMET PLATINUM CONDUCTOR 5545: For Heating Elements and Sensors* [online]. 416 East Church Road, King of Prussia, PA 19406-2625, U.S.A: Electro-Science Laboratories, Inc, - [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: http://www.electroscience.com/sites/default/files/datasheets/5545.pdf?fbclid=IwA

R0487cOgKT8hEYfs9nm-28iV15uXH01LTeXabd1WAo3mjNLbzGeIJ6P-Kg

[20] UMEL,FEKT.Http://www.umel.feec.vutbr.cz. *Http://www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/vyuka/mmte/L03_Vytv%C3%A1%C5%99en%C3%AD_tlustovrstv%C3%A9_pasivn%C3%AD_s%C3%ADt%C4%9B.pdf*. b.r.

[21] *1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer: OPERATING MANUAL* [online]. Farnborough, Hampshire GU14 7PW, UK.: Solartron a division of Solartron Group Ltd, 1996 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: https://mm.ece.ubc.ca/mediawiki/images/8/8b/1260_manual.pdf?fbclid=IwAR3o0yxcKllNA9DzX7s81a0_jxUvyXrK_ksyEcWN1otAG5VQmc2x8fdP4B0

ZOZNAM SYMBOLOV, VELIČÍN A SKRATIEK

$R_{HZ}^{(1)}$	rezistencia zúženého priestorového náboja	[Ω]
$R_{HZ}^{(2)}$	rezistencia kontaktov zrno – zrno	[Ω]
R_{HZ}	celková rezistencia hranice zŕn	[Ω]
$C_{rušivá}$	celková rušivá kapacita	[F/m]
$C_{Vedenie}$	kapacita kontaktných hrotov	[F/m]
$C_{Substrát}$	geometrická kapacita substrátu	[F/m]
C_{Zrno}	kapacita zŕn	[F/m]
R_{Zrno}	rezistencia zrna	[Ω]
h	výška substrátu YSZ	[m]
D	medzera medzi elektródami	[m]
l	dĺžky elektródy	[m]
B	šírka elektródy	[m]
ε_{YSZ}	objemová permitivita YSZ	[F/m]
ε_0	permitivita vákua	[F/m]
$f_{Geometria}$	faktor geometrie elektród	[-]
ω	uhlový kmitočet	[rad/s]
f	frekvencia	[Hz]
C	kapacita	[F]
L	indukčnosť	[H]
R	rezistencia	[Ω]
R_s	sériový odpor	[Ω]
Z	impedancia	[Ω]
Z'	reálna časť impedancie	[Ω]
Z''	imaginárna časť impedancie	[Ω]
X_C	kapacitancia	[Ω]
X_L	induktancia	[Ω]
Z_R	impedancia odporu	[Ω]
Z_L	impedancia indukčnosti	[Ω]

Z_{CPE}	impedancia kapacity s akosťou	[Ω]
n	parameter akosti kapacity	[-]
Z_C	impedancia kapacity	[Ω]
f_m	medzná frekvencia systému	[Hz]
τ	časová konštanta	[s]
$\|Z\|$	absolútna hodnota impedancie	[Ω]
φ	fázový posun	[°]
f_{max}	fázová maximálna medzná frekvencia	[Hz]
σ	merná elektrická vodivosť	[S/m]
ρ	merná elektrická rezistivita	[Ωm]

YSZ	zirkónia stabilizovaná ytriou, keramický materiál
EO	ekvivalentný obvod

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok 1.1 Kubická kryštálová štruktúra YSZ [3] 2

Obrázok 1.2 Vnútorná štruktúra keramiky s reálnym a ideálnym tvarom zŕn [6] 3

Obrázok 1.3 Štruktúra elektrickej hranice zŕn [6] 3

Obrázok 1.4 Znázornenie elektrických vlastností hranice zŕn [6] 4

Obrázok 2.1 Ekvivalent reprezentujúci transport iónovej vodivosti a detailné zobrazenie dráhy prenosu iónov v elektrolyte YSZ [5] [7] 5

Obrázok 2.2 Návrh geometrických elektród s označenými parametrami [7] 6

Obrázok 2.3 Schematické návrhy rôznych geometrií elektród [7] 7

Obrázok 3.1 Zobrazenie Randlesovej cely v komplexnej rovine [12] 11

Obrázok 3.2 Bodeho modulovo a fázovo - frekvenčný graf Randlesovej cely [12] 12

Obrázok 3.3 Bodeho modulovo a fázovo - frekvenčný graf Randlesovej cely so sériovým odporom [12] 12

Obrázok 4.1 Rozloženie elementárnych prívodov a vývodov ProboStatu [13] 14

Obrázok 4.2 Označenie priechodiek v schéme (vľavo) a na základni (vpravo) [13] 15

Obrázok 4.3 Štandardné zapojenie ProboStatu pre termočlánky typu S [13] 15

Obrázok 4.4 Ukážka ochranných elektród s individuálnymi BNC konektormi (vľavo) a znázornenie zásuviek pre termočlánky (vpravo) [13] 16

Obrázok 5.1 Návrh prvých geometrií elektród 19

Obrázok 5.2 Návrh druhých geometrií elektród 20

Obrázok 5.3 Návrh tretích geometrií elektród 21
Obrázok 5.4 Vyhovujúca vákuová podložka pre substrát pri nanášaní platinovej pasty na substrát 22
Obrázok 5.5 Základný princíp nanášania hrubých vrstiev [20] 23
Obrázok 5.6 Teplotný profil pre výpal hrubých pást [20] 23
Obrázok 5.7 Defekty vypálených elektród 24
Obrázok 5.8 Ukážka vysušených nanesených geometrických elektród 24
Obrázok 5.9 Zapojenie impedančného spektrometra pre meranie impedancie [21] 25
Obrázok 5.10 Elektrické pripájanie vodičov a termočlánku v ProboState [13] 26
Obrázok 5.11 Kompatibilné polohy ochranných prepínačov s impedančným spektrometrom 27
Obrázok 5.12 Znázornený obvod v diagramoch podľa zapojenia Rs – R1C1 – R2C2 .. 28
Obrázok 5.13 Grafické znázornenie preloženie EO s vypočítanými hodnotami prvkov 30
Obrázok 5.14 Grafické znázornenie preloženia EO s aproximovanými hodnotami prvkov 30
Obrázok 5.15 Namerané dáta 1. vzorky pri teplote 700 °C a amplitúde 50 mV 32
Obrázok 5.16 Vyhodnotené dáta 1. vzorky pri teplote 700 °C a amplitúde 50 mV 33
Obrázok 5.17 Arrheniová závislosť 1. vzorky pri amplitúde napätia 50 mV 34
Obrázok 5.18 Arrheniová závislosť 1. vzorky pri amplitúde napätia 100 mV 34
Obrázok 5.19 Namerané dáta 2. vzorky pri teplote 700 °C a amplitúde 50 mV 36
Obrázok 5.20 Vyhodnotené dáta 2. vzorky pri teplote 700 °C a amplitúde 50 mV 37
Obrázok 5.21 Arrheniová závislosť 2. vzorky pri amplitúde napätia 50 mV 38
Obrázok 5.22 Arrheniová závislosť 2. vzorky pri amplitúde napätia 100 mV 38
Obrázok 5.23 Namerané dáta 3. vzorky pri teplote 700 °C a amplitúde 50 mV 40
Obrázok 5.24 Vyhodnotené dáta 3. vzorky pri teplote 700 °C a amplitúde 50 mV 41
Obrázok 5.25 Arrheniová závislosť 3. vzorky pri amplitúde napätia 50 mV 42
Obrázok 5.26 Arrheniová závislosť 3. vzorky pri amplitúde napätia 100 mV 42

ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka 1.1 Vlastnosti oxidu zirkoničitého a oxidu ytritého [2] [4] 1

Tabuľka 5.1 Tabuľka vypočítaných hodnôt vodivosti pre 1. vzorku s amplitúdami napätia 50 mV a 100 mV 35

Tabuľka 5.2 Tabuľka vypočítaných hodnôt vodivosti pre 2. vzorku s amplitúdami napätia 50 mV a 100 mV 39

Tabuľka 5.3 Tabuľka vypočítaných hodnôt vodivosti pre 2. vzorku s amplitúdami napätia 50 mV a 100 mV 43